JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE CHEMIE

78638

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 53.

LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des dreiundfunfzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(3. Januar 1896.)

Seite

R. Otto: Ueber das Verhalten des Stilbendibromids und der Tolandibromide gegen benzolsulfinsaures Natrium und Natriumphenylmercaptid 1

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

IV. G. Rosdalsky: Ueber Abkömmlinge des Piperazins 19

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

CLIX. Ad. Claus: Meta-para- und Para-ana-Dibromchinolin 25

CLX. Ad. Claus u. M. Huth: Zur Kenntniss der Resorcin-Ketone 39

H. Erdmann u. P. Huth: Zur Kenntniss des Rhodinols oder Geraniols 42

W. Vaubel: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe 47

Zweites und drittes Heft.

(1. Februar 1896.)

J. L. W. Thudichum: Ueber das Phrenosin, ein unmittelbares Educt aus dem Gehirn und die Produkte seiner Chemolyse mit Salpetersäure 49

Mittheilungen aus dem chemischen Institute zu Marburg.

I. Th. Zincke u. Br. Helmert: Zur Constitution der Azimide 91

Seite

II. Th. Zincke: Ueber die Umwandlung von Bromprotocatechusäure in eine Dibrom-o-Naphtochinoncarbonsäure 100

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXI. Ad. Claus u. L. Schnell: p-Nitrochinolin und p-Amidochinolin 106

L. Knorr: Erwiderung auf die Abhandlung von R. von Rothenburg: *Isomeriefälle in der Pyrazolreihe (Herrn L. Knorr zur Antwort)* 127

J. Walter: Druckrohr für Laboratoriumsversuche 132

C. Schall: Ueber γ-Carbodiphenylimid 139

A. Lottermoser: Zur Kenntniss der Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile (vorläufige Mittheilung) . . . 143

Viertes und fünftes Heft.

(29. Februar 1896.)

Wl. Ipatiew: Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} 145

C. W. Blomstrand: Ueber die Constitution der aromatischen Diazokörper und ihrer Isomeren 169

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXII. Ad. Claus u. G. Hartmann: Ortho-ana-, Ortho-para-, und Meta-ana-Dinitrochinolin 197

K. Kratz: Ueber Derivate des m-nitro-o-Amidobenzamids und m-nitro-o-Amidobenzhydrazids 210

J. Bertram u. E. Gildemeister: Ueber Geraniol und Rhodinol 225

A. Hesse: Ueber die vermeintliche Identität von Reuniol, Rhodinol und Geraniol 237

W. Vaubel: Der Benzolkern (VI.) 241

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

V. G. Herfeldt: Zur Kenntniss der Kyanalkine, insbesondere des Kyanbenzylins 246

VI. Fr. Brüggemann: Ueber Derivate des Veratrols 250

C. Liebermann: Herrn Michael zur Erwiderung . . . 255

Sechstes und siebentes Heft.

(10. April 1896.)

Seite

Wl. Ipatiew: Ueber die Einwirkung von Brom auf tertiäre Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$ 257

R. Schneider: Ueber das Atomgewicht des Wolframs . . 288

W. O. Emery: Ueber zwei isomere Ketodicarbonsäuren . 303

Derselbe: Zur Einwirkung von β-Bromlävulinsäureester auf Natriummalonsäureester 308

Derselbe: Ueber α- und β-Benzoyltricarballylsäureester . . 312

J. L. W. Thudichum: Ueber die Reactionen des Bilirubins mit Jod und Chloroform 314

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXIII. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Carbostyrils und seiner Derivate, ein Beitrag zur Lösung der Tautomeriefrage 325

CLXIV. Ad. Claus: Zur Kenntniss des ana-Oxychinolins (vorläufige Mittheilung) 335

Th. Zincke: Ueber o-Dinitrosoverbindungen der Benzolreihe (vorläufige Mittheilung) 340

E. von Meyer: Zur Kenntniss des Mandelsäurenitrils . . 344

Achtes und neuntes Heft.

(9. Mai 1896.)

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

35. Abhandlung. F. Stohmann u. R. Schmidt: Ueber den Wärmewerth der Hippursäure, ihrer Homologen und der Anisursäure 345

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

VII. P. Schickler: Zur Kenntniss eines neuen Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{12}$ 369

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXV. A. Edinger: Zur Kenntniss des Jodisochinolins und der beiden isomeren Jod-o-Phtalsäuren . . 375

CLXVI. Ad. Claus u. E. Setzer: Zur Kenntniss des ana-Nitro- und des o-Amido-Chinolins 390

Seite

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

M. Busch: Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine (III. Mittheilung) 414

J. Walter: Beitrag zur Erklärung der Sandmeyer'schen Reaction 427

G. Ponzio: Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Aldehyde 431

Zehntes und elftes Heft.

(9. Juni 1896.)

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

VIII. R. Walther: Ueber Reduction mittelst Phenylhydrazins 433

IX. R. Walther: Ueber die Einwirkung von Orthoameisenäther auf primäre aromatische Amine . 472

J. Troeger u. A. Eggert: Ueber die Einwirkung von Thiophenol auf Diketone der aromatischen Reihe . . 478

J. Troeger u. K. Artmann: Ueber ungesättigte Sulfone der Naphtalinreihe 484

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

37. C. Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine. V. Abhandlung. P. Brandes u. C. Stoehr: Synthese von Trimethylpyrazin und Tetramethylpyrazin . . 501

Zwölftes Heft.

(25. Juni 1896.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Th. Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XII. Abhandlung.

38. Th. Curtius u. T. S. Hofman: Ueber die Einwirkung von Säurehydraziden auf Säureazide . . 513

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXVII. Ad. Claus u. E. Dewitz: Meta-ana-Dinitro-ortho-oxychinolin 532

W. Vaubel: Zur Kenntniss des Dehydrothiotoluidins und der Primulinbase 548

Derselbe: Der Benzolkern. VII 549

W. O. Emery: Zur Einwirkung von Natriumacetessigester auf β-Bromlävulinsäureester 557

Ueber das Verhalten des Stilbendibromids und der Tolandibromide gegen benzolsulfinsaures Natrium und Natriumphenylmercaptid;

von

Robert Otto.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Die Versuche, welche im Nachstehenden erörtert werden sollen, wurden auf meine Veranlassung und unter meiner Aufsicht zum grösseren Theile von Hrn. Wilhelm Holtschmidt in der Absicht unternommen, die Kenntnisse von den Reactionen zu erweitern, welche zwischen Halogenalkylenen und alkylsulfinsauren Salzen sowie auch Mercaptiden statt finden, in Anlehnung an Arbeiten, die vor nicht sehr langer Zeit über den gleichen Gegenstand in diesem Journale ihre Veröffentlichung gefunden haben.[1]) Durch diese wurde u. A. dargethan, dass die Dihalogenadditionsprodukte aller Alkylene, die nicht mehr als 3 Atome Kohlenstoff in ihren Molekülen enthalten, durch Natriummercaptide in die entsprechenden

[1]) Vergl. die betreffenden Abhandlungen: Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Aethylendiphenylsulfons und Aethylenditolylsulfons nebst Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptiden gegen Halogenalkylene von R. Otto, dies. Journ. [2] **51**, 285 und Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylenen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits und Mercaptide andererseits von R. Otto u. K. Mühle, dies. Journ. [2] **51**, 517.

Dithioäther übergeführt werden, wogegen die Halogenverbindungen höherer Alkylene, demnach zunächst die der Butylene[1]), mit den Mercaptiden Alkylene und Disulfide geben, z. B.:

$$(CH_3)_2>CBr-CH_2Br + 2C_6H_5SNa = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=CH_2 + (C_6H_5)_2S_2 + 2NaBr.$$

Isobutylenbromid — Isobutylen

Es ist dieses um so bemerkenswerther, als freies Natrium aus diesen Alkylenverbindungen kein Alkylen abspaltet, aus allen Halogenalkylenen hingegen mit weniger als 3 Atomen Kohlenstoff in dem Molekül durch das Metall bekanntlich der Kohlenwasserstoff eliminirt wird.[2])

Ebenso wurde bewiesen, dass die R. Otto'sche Methode zur Darstellung von Sulfonen, die auf der Einwirkung alkylsulfinsaurer Salze auf Halogensubstitute von Kohlenwasserstoffen beruht, bei den höheren Alkylenen mehr oder weniger im Stiche lässt, dass z. B. bei Einwirkung von Isobutylenbromid auf benzolsulfinsaures Natrium nur eine sehr geringe Menge von Sulfon sich bildet.

Der Gedanke lag nun nahe, die angedeuteten Versuche auf der aromatischen Reihe angehörende ungesättigte Halogenverbindungen auszudehnen, vielleicht dass sich dabei auch die

---

[1]) NB.! Soweit hier die Erfahrungen reichen. Diese beziehen sich nur auf Isobutylenbromid und Pseudobutylenbromid, nicht auch auf die sonst noch existirenden, isomeren Verbindungen.

[2]) Ich werde soeben zu meinem Bedauern gewahr, dass in der zweiten der erwähnten Abhandlungen, oben auf S. 521, ein ganz unhaltbarer Satz unterlaufen ist. Es heisst dort, dass „alle Halogenalkylene mit weniger als 4 At. Kohlenstoff sowohl mit Natriummercaptiden als auch mit Natrium etc. Alkylene geben," muss aber heissen, dass die Verbindungen mit Natrium etc. Alkylene, mit Mercaptiden Thioäther liefern. Ebenso bedarf die Tabelle auf S. 520 der genannten Abhandlung hinsichtlich der Columnenüberschriften einer Aenderung. Die Ueberschrift: „Es bildet beim Behandeln mit Natrium und ähnlich wirkenden Metallen", sollte sich — selbstverständlich — nur auf die zweite Columne, in welcher das Verhalten der Verbindungen gegen Natrium etc. zusammengestellt ist, beziehen, nicht auch, was leider der Fall ist, auf die dritte Columne, in der das Verhalten der Alkylenverbindungen gegen Mercaptide sich angegeben findet. Diese Columne hätte correcter Weise eine besondere Ueberschrift erhalten sollen. Mich möge hier einigermaassen entschuldigen, dass die kleine Abhandlnng in einer Zeit verfasst wurde, wo ich durch ein neuralgisches Leiden in hohem Grade angegriffen war.

Möglichkeit der Darstellung von neuen Kategorien angehörenden „ungesättigten" Disulfonen ergab, deren genauere Untersuchung von vornherein aus mehr als einem Gesichtspunkte nicht ohne Interesse erschien.

Es wurden dazu die verhältnissmässig leicht zugänglichen Dibromide des Stilbens (Toluylen, Phenyläthylenphenyl) und Tolans gewählt.[1])

I. Stilbendibromid und benzolsulfinsaures Natrium.

Unter gewöhnlichem Druck scheinen Stilbendibromid und sulfinsaures Salz nicht auf einander einzuwirken. Als äquivalente Mengen der Verbindungen (1 Mol. des Dibromids, 2 Mol. Sulfinat) 2 Tage lang in alkoholischer Flüssigkeit am Rückflusskühler erhitzt waren, hatte anscheinend noch keine Reaction stattgefunden. Diese trat aber beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 110° ein und war innerhalb 5—6 Stunden vollendet.

Hiernach wurde der Inhalt der Röhren, eine in der Kälte zu einem Krystallbrei erstarrende, stark sauer reagirende Flüssigkeit, nach Neutralisation mit Natriumcarbonat, im Wasserbade bis zum Verjagen des grösseren Theils des Weingeistes erwärmt und dann mit Wasser bis zur Abscheidung alles darin Unlöslichen — U — versetzt. Die von diesem ablaufende Flüssigkeit enthielt neben kleinen Mengen schwefelsauren Natriums und einem Reste von Sulfinsäuresalz — dieses war in geringem Ueberschusse angewandt — wesentliche Mengen sulfonsauren Natriums und natürlich auch das bei der Reaction entstandene Bromnatrium. Sie wurde mit Salzsäure übersättigt, dann zur Entnahme der freien Sulfinsäure sofort ausgeäthert und zur Trockne verdampft. Dem Rückstande entzog siedender absoluter Alkohol wesentlich nur das Sulfonsäuresalz, das aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in den charakteristischen Blättchen ausfiel, die durch Phosphorchlorid in ein öliges Chlorid verwandelt werden konnten, welches seinerseits durch wässriges Ammoniak sich in ein Amid über-

[1]) Das als Ausgangsmaterial für diese Arbeit erforderliche Stilbendibromid hat für mich bereitwilligst die Kahlbaum'sche Fabrik, zum Preise von 1 Mark für das Gramm, geliefert.

führen liess, dessen Schmelzpunkt, wie der des Amids der Benzolsulfonsäure, bei 148° lag.

Das Wasserunlösliche des Reactionsprodukts — U — wurde in Alkohol aufgenommen. Die Lösung gab zunächst reichliche Mengen von stark glasglänzenden, monoklinen, prismatischen Krystallen einer schwefelfreien Verbindung, deren Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol, übereinstimmend mit dem des Stilbens, bei 124° lag.

0,1551 Grm. der Verbindung gaben 0,5315 Grm. Kohlensäure und 0,0957 Grm. Wasser, entsprechend 93,5 % Kohlenstoff und 6,9 % Wasserstoff.

Die Formel $C_6H_5 . CH=CH . C_6H_5$ verlangt 93,3 % Kohlenstoff und 6,7 % Wasserstoff.

Dass hier in der That Stilben vorlag, konnte weiter dadurch bewiesen werden, dass aus einer ätherischen Lösung derselben Brom schnell das bei 237°—238° schmelzende Bromid in seidenglänzenden Nadeln ausschied. Stilbendibromid soll nach Zincke bei 237° schmelzen.

Aus den letzten Mutterlaugen des wasserunlöslichen Reactionsproduktes — U — gelang es schliesslich eine Verbindung zu isoliren, die bei 45° schmolz und danach wie nach allen ihren sonstigen Eigenschaften nur als Benzoldisulfoxyl (Phenyläther der Benzolthiosulfonsäure) angesprochen werden kann. Sie gab z. B. mit Zinkstaub, in alkoholischer Lösung erwärmt, schnell sulfinsaures Zink und Zinkphenylmercaptid.

Was nun den Verlauf der Reaction anlangt, so kann man wohl nur annehmen, dass sich zunächst das Sulfinsäuresalz mit dem Dibromide gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CHBr \\ | \\ C_6H_5 . CHBr \end{matrix} + 2\,C_6H_5SO_2Na = 2\,NaBr + \begin{matrix} C_6H_5 . CH \\ \| \\ C_6H_5 . CH \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ | \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix},$$

also unter Bildung von Bromnatrium, Stilben und eines eigenthümlichen Disulfons umgesetzt haben wird, welches dann als nicht existenzfähig sofort weiter, unter der Einwirkung des Wassers etwa nach Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ | \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix} + H_2O = \underset{\text{Sulfonsäure}}{C_6H_6SO_3} + \underset{\text{Sulfinsäure}}{C_6H_6SO_2}$$

zerfallen musste.[1]) Da freie Benzolsulfinsäure sich leicht, namentlich beim Erhitzen ihrer Lösung unter Druck, in Sulfonsäure und Disulfoxyl zerlegt:

$$3C_6H_6SO_2 = H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S + C_6H_6SO_3,$$

so wäre damit auch die Entstehung des Disulfoxydes bei der in Rede stehenden Reaction leicht zu deuten.

Es wäre aber auch denkbar, dass sich das intermediäre Disulfon, einer früheren Annahme gemäss, im Sinne der Gleichung:

$$3\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ | \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} S + 2\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix}\right\} O,$$

direct zu Disulfoxyd und zunächst Sulfonsäureanhydrid zerlegte.[2]) Welcher der beiden beregten Reactionen das Disulfoxyd entspringt oder ob beiden, lässt sich natürlich nicht entscheiden.

Es erübrigt, auf die Bildung der Schwefelsäure, die bei allen Versuchen in, allerdings nur sehr kleiner Menge als Reactionsprodukt nachgewiesen werden konnte, einzugehen. Diese scheint darauf hinzuweisen, dass bei dem Processe auch eine Wasserzersetzung statt findet. Es wurde früher nämlich nachgewiesen, dass bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Methylenjodid zunächst nur ein Halogenatom durch den Sulfinsäurerest ersetzt wird, so dass nach Gleichung:

$$CH_2J_2 + C_6H_5SO_2Na = CH_2JC_6H_5SO_2 + NaJ,$$

neben Jodnatrium das Monojodsubstitut eines Monosulfons entsteht, dass aber bei weiterer Einwirkung des Sulfinates, die

---

[1]) Die intermediäre Verbindung verhielte sich hiernach wie ein gemischtes Säureanhydrid, wie Benzolsulfinsäurebenzolsulfonsäureanhydrid, und liesse sich dem entsprechend formuliren: $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix}\right\} O.$

[2]) Vergl. in dieser Beziehung die Abhandlung von R. Otto und J. Tröger: Jodide aromatischer Sulfinsäuren, in den Ber. **24**, 478, insbesondere das Capitel des Verhaltens dieser Verbindungen (gemischte Anhydride von Sulfinsäuren und unterjodiger Säure) gegen molekulares Silber in Petroläther.

[3]) Vergl. R. Otto, Beiträge zur Kenntniss der Sulfonverbindungen. Dies. Journ. [2] **40**, 505.

erst bei sehr viel höherer Temperatur und unter starkem Drucke erfolgt, das zweite vom Methylenjodid stammende Jodatom keineswegs durch $SO_2C_6H_5$, sondern durch H ersetzt wird. Es erklärt sich dieser Process dadurch, dass nun gemäss der Gleichung:

$$CH_2JSO_2C_6H_5 + H_2O = CH_3SO_2C_6H_5 + HJ + O$$

Wasser zerlegt wird. Der dabei entstehende Sauerstoff oxydirt schliesslich einen Theil der Sulfinsäure zu Sulfonsäure, ja sogar bis zur Bildung von Schwefelsäure. Auf analoge Vorgänge liesse sich ganz ungezwungen die Bildung der Schwefelsäure bei der fraglichen Reaction zurückführen. Ist dem so, so mussten wohl noch andere Verbindungen bei dem Vorgange entstehen, vielleicht $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (Dibenzyl), sowie $C_6H_5.CHBr.CH.SO_2C_6H_5.C_6H_5$ u. $C_6H_5.CH_2.CHSO_2C_6H_5.C_6H_5$. Bei der geringen Menge von Schwefelsäure, die sich, wie gesagt, bei den Versuchen bildete, konnte aber die Menge dieser Verbindungen nur eine so geringe sein, dass in Anbetracht der angewandten geringen Mengen der Ausgangsmaterialien von deren Isolirung Abstand genommen wurde.[2])

Die Entstehung von Stilben unter der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Stilbendibromid nimmt meines Erachtens deshalb ein ganz besonderes Interesse in Anspruch, weil sie den ersten Nachweis dafür liefert, dass unter Umständen dieses Salz wie freies Natrium wirken kann, ja weit energischer als dieses! Es wurde nämlich durch einen besonderen Versuch nachgewiesen, dass selbst in siedendem Xylol durch das Metall Stilbendibromid nur sehr langsam entbromt wird. Innerhalb zwei Stunden waren so aus 2 Grm. des Bromides nur etwa 2 Decigrm. Stilben gebildet.

---

[1]) Aehnlich wirkt Sulfinsäuresalz auf alle solche Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen ein, in denen die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden sind (s. die citirte Abhandlung).

[2]) Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass die bei der Reaction sich bildende Schwefelsäure, wie die Sulfonsäure, indirect auch zur Bildung von Disulfoxyd Veranlassung geben mussten, in Folge davon, dass die eine wie die andere aus dem Sulfinat Sulfinsäure frei machte und diese unter den obwaltenden Bedingungen leicht in Disulfoxyd und Sulfonsäure zerfällt.

II. Stilbendibromid und Natriumphenylmercaptid.

10 Grm. Stilbendibromid (1 Mol.) wurden mit aus 6,47 Grm. Thiophenol (2 Mol.) dargestelltem Natriummercaptid in absolutem Alkohol unter Zusatz von $^1/_3$ Vol. Benzol am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Nach einigen Stunden war das in der Mischung aus Alkohol und Benzol nur wenig lösliche Dibromid verschwunden, an dessen Stelle Bromnatrium ausgeschieden und die anfänglich alkalische Reaction der Flüssigkeit in eine fast neutrale umgeschlagen. Hierauf wurde von derselben der Alkohol sowie das Benzol abdestillirt und aus dem Destillationsrückstande das Wasserunlösliche durch Zusatz von Wasser gefällt. Dieses — U — bestand aus einem Gemenge von Stilben und Phenyldisulfid. Zur Trennung beider wurde U in einer angemessenen Menge von Alkohol aufgenommen. Aus der Lösung schieden sich zunächst reichliche Mengen prismatischer Krystalle aus, deren Schmelzpunkt (120°—124°) wie andere Eigenschaften sie im Wesentlichen als Stilben charakterisirten.

Zur Elementaranalyse konnten die Krystalle von den kleinen Mengen des darin enthaltenen Phenyldisulfids in der Weise befreit werden, dass sie zunächst in Alkohol mit Zinkstaub erwärmt wurden, um das Phenyldisulfid in Zinkmercaptid zu verwandeln. Die vom überschüssigen Zink befreite alkoholische Lösung wurde nach Uebersättigung mit Salzsäure und Zusatz von etwas Wasser der Destillation unterworfen, zur Verflüchtigung des leicht mit den Wasserdämpfen übergehenden Thiophenols. Der Destillationsrückstand bestand nunmehr allein aus Stilben, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig schwefelfrei sich erwies, genau bei 124° schmolz und bei der Elementaranalyse ganz exact zu der Verbindung stimmende Resultate lieferte.

0,1234 Grm. des Produktes gaben 0,4220 Grm. Kohlensäure und 0,0747 Grm. Wasser, entsprechend 93,3 % Kohlenstoff und 6,7 % Wasserstoff. $C_6H_5 . CH=CH . C_6H_5$ verlangt 93,3 % Kohlenstoff und 6,7 % Wasserstoff.

Die Produkte, die sich aus der Mutterlauge der bei 120° bis 124° schmelzenden, im Wesentlichen aus Stilben bestehenden Krystalle bei fractionirter Krystallisation ergaben, enthielten mehr und mehr Phenyldisulfid, bis sie schliesslich aus dieser Verbindung allein bestanden. Sie schmolzen dann bei

59°—60° und gaben mit conc. Schwefelsäure die bekannte Farbenreaction. Die Gemische aus Stilben und Phenyldisulfid liessen sich in der erörterten Weise mittelst Zinkstaub leicht in ihre Factoren zerlegen.

In der von dem Wasserunlöslichen — U — abgelaufenen wässrigen Lösung war nur Bromnatrium nachzuweisen.

Den Resultaten dieses Versuches zufolge wirkte das Natriumthiophenol auf Stilbendibromid unter Bildung von Stilben und Phenyldisulfid gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . CHBr . CHBr . C_6H_5 + 2C_6H_5SNa = C_6H_5 . CH = CH . C_6H_5 + (C_6H_5)_2 S_2 + 2NaBr$$

ein. Die bei dem Versuche angewandte Menge von Dibromid hätte 11,8 Grm. Disulfid und Stilben liefern müssen; erhalten wurden 11,5 Grm. des Gemenges.

Das Mercaptid verhält sich hiernach gegen jenes Bromid — das symmetrische Diphenyläthylenbromid — so, wie es sich gegen die analoge Methylverbindung, das symmetrische Dimethyläthylenbromid, das Pseudobutylendibromid ($CH_3 . CHBr—CHBr . CH_3$) verhält, das durch jenes Agens unter Bildung von Disulfid in Pseudobutylen verwandelt wird. Auf beide Verbindungen reagirt das Natrium im Mercaptide alkylenbildend, obgleich es im freien Zustande auf das aromatische Dibromid selbst in Xylol nur sehr langsam (s. oben), auf das andere Dibromid bei der Siedetemperatur desselben und sogar in Form von Natriumamalgam aber gar nicht alkylenbildend einwirkt (a. a. O.).

III, Tolandibromide[1]) und benzolsulfinsaures Natrium.

1. β-Tolandibromid und Sulfinat.

Wie Stilbendibromid durch benzolsulfinsaures Natrium (s. oben unter I) in Stilben, so wird β-Tolandibromid und zwar

---

[1]) Es existiren bekanntlich zwei derartige Verbindungen, die beide von Limpricht und Schwanert (Ann. der Chem. u. Pharm. 145, 348 u. Ber. 4, 379) zuerst beschrieben wurden, das α-Bromid und β-Bromid. Die α-Modification, welche als die mit plansymmetrischer Configuration angesehen wird: $\begin{matrix} C_6H_5 . CBr \\ \| \\ C_6H_5 . CBr \end{matrix}$, schmilzt zwischen 200° und 205°, bildet Schüppchen oder kleine flache Nadeln, die schwer löslich in Aether und

verhältnissmässig leicht durch das Sulfinat in Tolan verwandelt, indem auch hier muthmaasslich zunächst das oben erwähnte gemischte Säureanhydrid sich bildet, welches sich sofort weiter in Sulfonsäure und Sulfinsäure sowie Zersetzungsprodukte dieser (Disulfoxyd) zerlegt:

$$C_6H_5 . CBr=CBr . C_6H_5 + 2C_6H_5SO_2Na = 2NaBr + C_6H_5C{\equiv}C . C_6H_5 + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ C_6H_5SO \end{matrix}\right\} O.$$

β-Tolandibromid wurde etwa mit der doppelten Menge benzolsulfinsauren Natriums in Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol in geschlossener Röhre erhitzt. Bei der Temperatur des Kochsalzbades scheinen die Verbindungen sehr wenig auf einander einzuwirken, als aber die Temperatur auf 120°—125° einige Stunden lang gesteigert wurde, war deutliche Reaction eingetreten. Der Verdunstungsrückstand des Rohrinhalts —R— wurde nun mit Wasser behandelt. In der so entstandenen wässrigen Flüssigkeit, die stark sauer reagirte, war eine reichliche Menge Bromnatrium und freie Sulfonsäure, sowie das unzersetzt gebliebene Sulfinat, deren Trennung und Nachweis in oben entwickelter Weise geschah, enthalten. Das Wasserunlösliche von R hinterliess bei der Behandlung mit Aether bei etwa 205° schmelzende Krystalle, die aus der α-Modification des Tolandibromids bestanden, in die, bekannter Weise, die andere Modification bei höherer Temperatur theilweise verwandelt wird. Der Verdunstungsrückstand der von dem Tolandibromid abgegangenen ätherischen Lösung lieferte bei der fractionirten Krystallisation seiner alkoholischen Lösung zunächst bei 60°—61° schmelzende Tolankrystalle (sie gaben mit Brom in Aether bei etwa 205° schmelzendes α-Dibromid), sodann Krystalle, deren Schmelzpunkt zwischen 52°—58° lag und endlich solche, die bei 36°—45° schmolzen. Da diese stark bromhaltig waren sowie mit Zink und Salzsäure Thio-

---

Alkohol sind. Sie entsteht beim Eintragen von Brom in eine ätherische Tolanlösung in der überwiegenden Menge, neben der anderen Modification. Diese, die β-Modification, mit axialsymmetrischer (centrischer) Configuration: $\begin{matrix} C_6H_5 . CBr \\ \| \\ BrCC_6H_5 \end{matrix}$, bildet in Aether und auch in Alkohol leicht lösliche, spröde Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 64° liegt.

phenol entwickelten, so lag hier wahrscheinlich ein Gemenge der unverändert gebliebenen β-Modification des Tolandibromids und Benzoldisulfoxyds vor. Bei einem späteren Versuche wurde so lange das Dibromid mit dem Sulfinate unter den angegebenen Bedingungen erhitzt, dass kein unverändertes β-Bromid mehr zugegen war. Das Wasserunlösliche von R trat nun an Aether, wiederum unter Hinterlassung des bei der Reaction entstandenen α-Bromids, nur Tolan und Phenyldisulfoxyd ab, welches aus der Mutterlauge der alkoholischen Lösung derselben — nach dem Auskrystallisiren des Tolans — in bei 45°—46° schmelzenden Krystallen von allen Eigenschaften des Thioäthers sich ergab.

2. α-Tolandibromid und Sulfinat.

Mit diesem Dibromid tritt das Sulfinat erst weit oberhalb derjenigen Temperatur in ausgiebige Reaction, wie eine ganze Anzahl von Versuchen darthat, wobei die Verbindungen unter gleiche Bedingungen gebracht wurden, wie sie für das β-Dibromid und Sulfinsäuresalz angewandt waren (III, 1), bei welcher das Dibromid gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CBr \\ \| \\ C_6H_5CBr \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} C_6H_5C \\ \| \\ C_6H_5C \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + 4HBr,$$

bereits unter der Einwirkung des Wassers in Tolan und Benzil zerfällt.

Den Beobachtungen von Limpricht und Schwanert gemäss (a. a. O.), zersetzen sich nämlich beide Bromverbindungen bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser auf 200° im Sinne jener Gleichung. Nach 12stündigem Erhitzen der Verbindungen in Alkohol unter Zusatz von Benzol auf 150° hatte anscheinend keinerlei Reaction stattgefunden, eine sehr unbedeutende nach nochmaligem 12stündigem Erhitzen auf 180.[1]) Als bei einem weiteren Versuche nach 12stündigem Erhitzen auf 205°—210° die Röhre geöffnet wurde, zeigte sich, dass von den angewandten 4 Grm. des Dibromids auch erst 1,5 Grm.

[1]) Der Rohrinhalt roch schwach nach Benzaldehyd und reagirte deutlich sauer, enthielt Schwefelsäure.

zersetzt waren. Es wurden deshalb schliesslich die Röhren während etwa 12 Stunden einer Temperatur von beiläufig 230° ausgesetzt, wonach der weit überwiegende Theil des angewandten Dibromids Zersetzung erlitten hatte.

Der Röhreninhalt, eine gelbe Flüssigkeit, die stark sauer reagirte, kräftig nach Thiophenol roch und reichlich Krystalle suspendirt enthielt, wurde nunmehr ohne Weiteres mit reiner Natronlauge neutralisirt und dann der Destillation unterworfen. Mit den Alkohol-, Benzol- und Wasserdämpfen gingen nicht unbedeutende Mengen von Thiophenol über, verunreinigt durch kleine Mengen von α-Tolandibromid, Tolan und Benzil.[1]) Diese gaben sich zu erkennen, als das das Thiophenol enthaltende Destillat nach Zusatz von Ammoniak, zur Ueberführung des Mercaptans in Disulfid, an die Luft gestellt und die dabei gebildeten Krystalle in Aether aufgenommen wurden, wobei α-Tolandibromid ungelöst blieb. Die davon abfiltrirte ätherische Lösung liess, mit einem reichlichen Ueberschuss von Brom versetzt, reichlich α-Tolandibromid fallen und hinterliess nach Entfernung dieses Produkts ein Krystallgemenge, aus dem unschwer bei 92°—94° schmelzende prismatische Benzilkrystalle herauszulesen waren. Die anderen, dünneren Krystalle konnten bei Lage der Sache wohl nur die Dibromverbindung des Phenyldisulfids sein, liessen sich zudem wegen ihrer geringeren Löslichkeit in Alkohol durch nochmaliges Umkrystallisiren aus diesem von dem leichter löslichen Benzil mit Leichtigkeit trennen.

Der Destillationsrückstand bestand aus einer wässrigen Lösung — L —, in welcher eine reichliche Menge eines beim Erkalten zum grösseren Theil krystallinisch erstarrenden, gelben Oels — K — sich befand.

Die wässrige Lösung enthielt ausser Bromnatrium, schwefelsaures Natrium, sulfonsaures Natrium, unverändertes Sulfinsäuresalz, die auf bekannte Weise getrennt und nachgewiesen wurden, sowie endlich auch regelmässig etwas benzoësaures Salz. Dieses konnte u. A. in der Weise nachgewiesen werden, dass die mit Salzsäure übersättigte Lösung — L — mit Aether geschüttelt wurde, der ihr die Benzoësäure, aber auch Sulfin-

[1]) Beide Tolandibromide sind nämlich mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig, wie auch das Benzil.

säure entzog. Nach der Ueberführung dieser in ätherunlösliche Sulfonsäure, durch Kaliumpermanganat in wässriger Lösung, entzog Aether dieser nur Benzoësäure, die an ihrer Krystallform, ihrem Schmelzpunkte und Verhalten gegen Eisenchlorid leicht zu erkennen war.

Das Wasserunlösliche und krystallinisch Erstarrte des Destillationsrückstandes — K — wurde nach Trennung von dem ölig Gebliebenen — O — in Aether aufgenommen, wobei wenig unverändert gebliebenes α-Tolandibromid ungelöst blieb. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung lieferte, in Alkohol gelöst, zunächst eine kleine Menge nadelförmiger Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 114°—115° schmolzen, eine starke Beilstein'sche Reaction gaben und vielleicht aus Dibromdibenzyl, $C_6H_4Br.CH_2—CH_2.BrC_6H_4$, bestanden[1]). Auf diese Verbindung folgten grosse, gelbe Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ansehnliche, sechsseitige Prismen bildeten, deren Schmelzpunkt, nahezu übereinstimmend mit dem des Benzils, bei 93° bis 94° lag.

0,1827 Grm. derselben gaben 0,5353 Grm. Kohlensäure und 0,0806 Grm. Wasser, entsprechend 79,9% Kohlenstoff und 4,9% Wasserstoff.
$(C_6H_5.CO)_2$ verlangt 80,0% Kohlenstoff und 4,8% Wasserstoff.

Das Produkt gab wie das Benzil beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Cyankalium bald Benzaldehydgeruch[2]) und mit Chromsäuremischung Benzoësäure.

Die nach dem Benzil ausfallenden Krystalle erwiesen sich als ein Gemenge von Benzil, Tolan und Benzoldisulfoxyd. Aus der ätherischen Lösung derselben fällte Brom α-Tolandibromid; der Verdunstungsrückstand des ätherischen Filtrates dieser Verbindung gab aus seiner alkoholischen Lösung anfangs bei 90° schmelzende Krystalle von Benzil und schliesslich eine fein krystallinische Masse, die wohl wesentlich als ein Dibromadditionsprodukt des Thioäthers angesehen werden darf, welches als ein dickliches Oel beschrieben ist. Mit Zink und Salzsäure lieferte das fragliche Produkt sofort reichlich Thiophenol.

---

[1]) Zu einer Analyse reichte das Material nicht hin.

[2]) Das Diketon wird auf diese Weise bekanntlich in Benzoësäureester und, anfangs, Benzaldehyd verwandelt.

Das oben erwähnte, mit O bezeichnete, ölig Gebliebene des Destillationsrückstandes enthielt noch kleine Mengen von Benzil und nicht näher untersuchte Produkte, unter diesen, nach dem Verhalten gegen conc. Schwefelsäure sowie nascenten Wasserstoff zu schliessen, wohl Disulfoxyd oder nahe verwandte Verbindungen.

Was nun die recht verwickelten Vorgänge anlangt, auf die sich die zahlreichen bei der Reaction entstandenen Produkte werden zurückführen lassen, so möge darüber Folgendes gesagt sein.

Benzil und Tolan kann man ganz ungezwungen als die Produkte der Zersetzung des Tolandibromids durch das Wasser, bedingt durch die hohe Temperatur ansehen, den bekannten und beregten Beobachtungen von Limpricht und Schwanert gegenüber. Ein Theil des Tolans könnte übrigens recht wohl aus dem Bromide unter der Einwirkung des Natriums des Sulfinats frei gemacht sein; dabei musste dann das unbeständige Sulfinsäuresulfonsäureanhydrid sich bilden und Veranlassung zur Entstehung von Sulfonsäure, Sulfinsäure sowie Disulfoxyd geben. Der Umstand ferner, dass bei der in Frage stehenden Zersetzung reichliche Mengen von Schwefelsäure nachgewiesen wurden, weist unter Berücksichtigung der oben unter I dargelegten Verhältnisse darauf hin, dass Wasserzersetzung statt fand, wobei ausser der Schwefelsäure noch andere Oxydationsprodukte, dann aber begreiflich auch Reductionsprodukte entstehen mussten. So konnten Thiophenol und Dibenzyl sich bilden, aus diesem auf dem Wege der Oxydation die unzweifelhaft nachgewiesene Benzoësäure. Da bei den Vorgängen Bromwasserstoff und Schwefelsäure zusammentrafen, musste sich auch freies Brom und Schwefligsäure bilden; ersteres führte dann wohl einen Theil des Dibenzyls in das muthmasslich entstandene Dibromsubstitut über, während die schweflige Säure als reducirendes Agens die Bildung einer weiteren Menge von Thiophenol veranlassen konnte. Endlich mussten die bei der Reaction sich bildenden anorganischen Säuren Sulfinsäure frei machen und so sich an der Entstehung von Sulfonsäure und anderer Zersetzungsprodukte, Disulfoxyd zunächst, betheiligen.

IV. Tolandibromide und Natriumphenylmercaptid.

1. α-Tolandibromid und Mercaptid.

Tolandibromid und Natriumphenylmercaptid, auf 1 Mol. des ersteren 2 Mol. des letzteren, wurden in geschlossenen Röhren und in Alkohol längere Zeit auf etwa 105° erhitzt. Es zeigte sich, dass die Verbindungen sehr langsam auf einander einwirken. Als z. B. bei einem Versuche 6 Grm. des Bromides unter den angegebenen Bedingungen mit dem Mercaptide zunächst 12 Stunden lang im Wasserbade und darauf dieselbe Zeit im Kochsalzbade erhitzt waren, hatten erst etwa 4,5 Grm. der Verbindung sich chemisch verändert. Dunstet man den Rohrinhalt im Wasserbade ein bis zur Verjagung des Alkohols, vermischt dann mit Wasser, so geht in dieses neben Bromnatrium nur noch etwa vorhandenes unverändertes Mercaptid ein[1]); was ungelöst bleibt, ist ein Gemenge von Phenyldisulfid und Tolan[2]) mit dem etwa noch nicht umgewandelten Tolandibromid. Die fragliche Reaction vollzieht sich demnach gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 . CBr \\ \| \\ C_6H_5 . CBr \end{matrix}\right. + 2C_6H_5SNa = 2NaBr + \left.\begin{matrix} C_6H_5C & C_6H_5 \\ \| & + \\ C_6H_5C & C_6H_5 \end{matrix}\right\} S_2.$$

Behandelt man das Wasserunlösliche des Reactionsproduktes mit kaltem Aether, so geht Tolan und Disulfid in Lösung, während das in dieser Flüssigkeit in der Kälte so gut wie unlösliche unveränderte Tolandibromid ungelöst bleibt.

Den Nachweis des Tolans und Disulfides in dem Gemenge kann man nach Beseitigung des Dibromides am einfachsten in der Weise erbringen, dass man das Gemenge in Alkohol mit Zinkstaub gelinde erwärmt, der auf Tolan, wie besondere Versuche zeigten, unter diesen Umständen nicht einwirkt, das Disulfid aber bekanntlich leicht in das alkohollösliche Zinkphenylmercaptid verwandelt. Unterwirft man nun die sich ergebende

---

[1]) Sulfat war bei keinem Versuche nachweisbar.

[2]) Nur bei einem Versuche enthielt das Wasserunlösliche auch etwas Stilben; muthmasslich war ein geringer Ueberschuss von Natrium zur Ueberführung des Mercaptans in Mercaptid angewandt, infolge dessen die alkoholische Flüssigkeit freies Alkali enthielt und so eine kleine Menge des Bromides in die genannte Verbindung überführen musste.

alkoholische Flüssigkeit, nach Zusatz von Wasser der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen das Tolan über, welches sich damit nicht gerade schwer verflüchtigen lässt.[1])

Das übergegangene Tolan wurde nach der Behandlung mit wässrigem Ammoniak (zur Beseitigung geringer etwa vorhandener Mengen von Thiophenol[2])) durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es besass alle Eigenschaften der Verbindung, schmolz z. B. bei 60°—61° und gab in Aether mit Brom prompt das kaum ätherlösliche, zwischen 200°—205° schmelzende α-Dibromid.

0,1301 Grm. des Tolans lieferten 0,449 Grm. Kohlensäure und 0,0675 Grm. Wasser, entsprechend 94,2% Kohlenstoff und 5,8% Wasserstoff. $C_6H_5.C{\equiv}C.C_6H_5$ verlangt 94,4% Kohlenstoff und 5,6% Wasserstoff.

Aus dem Destillationsrückstande erhält man dann durch nochmalige Destillation nach Zusatz von Salzsäure das Thiophenol.[3])

Höchst merkwürdige Beobachtungen wurden bei Gelegenheit der sehr zahlreichen Versuche der Trennung des Tolans und Phenyldisulfids durch fractionirte Krystallisation ihrer alkoholischen Lösung, auf welchem Wege zuerst deren Scheidung geplant wurde, gemacht. Es zeigten sich dabei, dass aus

---

[1]) Eine Eigenschaft des Tolans, die noch nicht bekannt gegeben zu sein scheint. Auch das Stilben lässt sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, aber weit weniger leicht als das Tolan. Dieses scheint ebenfalls noch unbekannt zu sein.

[2]) Zinkphenylmercaptid scheint bei längerem Kochen mit Wasser eine geringe Zersetzung unter Abspaltung von Mercaptan zu erleiden.

[3]) Versetzt man die klare, bei der Behandlung des Gemenges von Disulfid mit Zinkstaub sich ergebende Lösung des Mercaptides und Tolans mit alkoholischer Salzsäure, so wird leicht Mercaptan in Freiheit gesetzt. Wenn man nun aber der sauren Flüssigkeit wässriges Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt, so fällt nicht nur, wie von vornherein angenommen wurde, das wasserunlösliche Tolan aus, unter Bildung von löslichem Zinkoxydammoniak und löslichem Ammonmercaptid, sondern, neben dem Tolan, reichlich regenerirtes Zinkphenylmercaptid. Auf diesem Wege war hiernach eine Trennung der beiden Körper nicht möglich. Aus einer alkoholischen, Thiophenol enthaltenden Lösung von Chlorzink fällt wässriges Ammoniak — wovon man sich leicht überzeugen kann — Zinkmercaptid, ebenso wenn einer Lösung von Zinkhydroxyd in Ammoniak den Thioalkohol hinzufügt. Die Trennung des Tolans von dem Disulfid durch Destillation mit Wasserdämpfen ist auch keine sehr empfehlenswerthe, da neben dem Tolan immer etwas Disulfid sich verflüchtigt.

der Lösung der beiden Verbindungen, deren Schmelzpunkt fast bei der gleichen Temperatur liegt (er wird für Tolan bei 60°, für Phenyldisulfid bei 60°—61° angegeben) Produkte sich ergaben, deren Schmelzpunkt oft erheblich unterhalb jener Temperaturen lag und sogar für die verschiedenen Theile einer einzelnen Fraction nicht selten verschieden war.

So wurden z. B. bei der fractionirten Krystallisation von etwa 3 Grm. des wasserunlöslichen Rohproduktes von einem ersten Versuche, also des Gemenges von Tolan und Disulfid[1]), aus Alkohol kurz die folgenden Resultate erhalten:

Fraction	I.	Schmelzp.	47°—48°,	bezw.	54°—55°,
„	II.	„	38°—47°,	„	40°—43°,
„	III.	„	38°—40°,	„	39°—40°, 40°—41°,
„	IV.	„	57°—59°,	einheitlich,	
„	V.	„	60°.		

Fraction IV gab mit Brom in Aether keine Fällung, mit concentrirter Schwefelsäure deutliche Disulfidreaction, Fraction V nicht so starke Disulfidreaction, aber mit Brom in Aether eine, wenn auch nicht beträchtliche Fällung von α-Tolandibromid.

Durch nochmaliges Aufnehmen von Fraction III in Alkohol wurden erhalten:

Fraction	IIIa.	Schmelzp.	48°—53°,	bezw.	48°—49°, 41°—43°,
„	IIIb.	„	38°—39°,	„	49°—51°, 60°—61°,
„	IIIc.	„	37°—38°,	„	37°—40°, 60°—61°.

Die in dieser enthaltenen grossen, wasserhellen Nadeln, die sich zum grösseren Theil mechanisch trennen liessen, gaben keine Disulfidreation und erwiesen sich durch ihr Verhalten gegen Brom in Aether als reines Tolan.

Bei einem anderen Trennungsversuche dienten 7,5 Grm. als Rohprodukt. Es wurden kurz folgende Resultate erhalten:

Fraction I. Schmelzp. 59°—60°. Reines Disulfid.

Fraction II. Die Mutterlauge von I scheidet in der Ruhe ein gelbes Oel aus, welches beim Berühren krystallinisch erstarrte. Von diesem, die Hauptmasse der Fraction ausmachenden Gebilde (M) aus, bildeten sich in der darüber stehenden Flüssigkeit breite, wasserhelle Nadeln, zwischen diesen

[1]) Das gelbliche ursprüngliche Produkt zeigte nach gehöriger Mischung den Schmelzpunkt 40°—45°.

feine, flockige Nadeln. Jene, bei 58°—59° und bei 60° schmelzend, erwiesen sich als Tolan, die anderen als Disulfid. M (5,4 Grm. darstellend) schmolz bei 38°—39° und gab, in Alkohol von Neuem aufgenommen, unter abermaligem Abscheiden eines schliesslich erstarrenden Oeles, von diesem ausgehend, in der darüber stehenden Flüssigkeit, wiederum deutlich unterschiedene Tolan- und Disulfidkrystalle. Wurde so weiter verfahren, so verringerte sich mehr und mehr die Menge der gelben, anfangs sich ölig abscheidenden, zwischen 38°—39° schmelzenden Substanz und war bei der fünften Fraction fast ganz verschwunden, d. h. in Disulfid und Tolan zerlegt worden.

Aus solchem Tolan dargestelltes α-Dibromid enthielt 47,2% Brom; berechnet: 47,3%.

Nun wurde weiter von Hrn. Holtschmidt dargethan, dass ein durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von reinem, unzweifelhaftem Tolan und Phenyldisulfid dargestelltes und wieder erstarrtes Gemenge der Verbindungen den Schmelzpunkt 38°—39° oder 39°—40° zeigte und sich auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol genau so verhielt, wie der fragliche, aus Tolandibromid und Natriumthiophenol erhaltene Körper. Eine Probe des unzweifelhaften Gemenges gab, wie das fragliche Produkt, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, keine deutliche Disulfidreaction und auch in Aether mit Brom zunächst keine Fällung, Beweis dafür, dass die Gegenwart des Tolans die Disulfidreaction stört, die Gegenwart von Disulfid den Nachweis des Tolans beeinträchtigt.[1])

Ferner zeigten besondere Versuche, dass eine geringe Beimengung von Phenyldisulfid den Tolanschmelzpunkt nicht wesentlich verändert, während schon geringe Beimengungen

[1]) Aus dem Ausbleiben der Fällung von Tolandibromid in der ätherischen Lösung des fraglichen Produktes entnahmen wir anfangs irrthümlicher Weise, dass dasselbe kein Tolan enthielte. Man erhält die Fällung aber, wenn man einen grossen Ueberschuss von Brom zu der ätherischen Lösung der Mischung fügt. Möglicher Weise kann der Grund der Nichtbildung der schwer löslichen α-Modification des Tolandibromids, bei Abwesenheit überschüssigen Broms, darin erblickt werden, dass zunächst sich die leicht lösliche β-Modification bildet. Auch dürfte hier in Betracht kommen, dass, wie schon C. G. Wheeler beobachtete (Zeitschr. f. Chemie 1867, 436), Phenyldisulfid sich mit Brom leicht zu $(C_6H_5)_2S_2Br_2$ verbindet.

von Tolan den Schmelzpunkt des Disulfides wesentlich herabdrücken.

Ob etwa Tolan und Phenyldisulfid sich unter Umständen zu einer leicht wieder spaltbaren chemischen Verbindung vereinigen, wie man gegenüber den in Anbetracht dieser Frage so ausführlich dargelegten Holtschmidt'schen Beobachtungen fast anzunehmen geneigt sein möchte, kann erst durch weitere Versuche, die ich mir vorbehalten haben möchte, entschieden werden.

Endlich möge noch erwähnt werden, dass die bei dem einen der obigen Versuche erhaltene, anfangs ölförmige, mit M bezeichnete und bei 38°—39° schmelzende Masse 15,7% Schwefel aufwies, demnach äquimolekulare Mengen von Tolan und Phenyldisulfid enthalten musste. Der Schwefelgehalt eines solchen Gemenges berechnet sich zu 16,2%.

2. β-Tolandibromid und Mercaptid.

Beiläufig 1 Grm. β-Tolandibromid wurde mit der erforderlichen Menge des Mercaptides in Alkohol etwa 12 Stunden im Kochsalzbade im geschlossenen Rohre und, da danach noch nicht alles Bromid umgewandelt war, nochmals etwa 10 Stunden unter gleichen Umständen erhitzt. Das Wasserunlösliche des Reactionsproduktes bestand nunmehr allein aus dem bei 39°—40° schmelzenden Gemenge gleicher Moleküle Tolan und Phenyldisulfid, deren Trennung und Nachweisung in oben erörterter Weise erfolgte. Das Wasserlösliche war Bromnatrium.

Der Process hatte sich demnach gleich dem unter IV, 1 dargelegten vollzogen.

Die Leichtigkeit, mit der das Natrium des Phenylmercaptides aus den beiden Tolandibromiden, das Natrium des Sulfinsäuresalzes wenigstens aus der β-Modification derselben, unter Bildung von Bromnatrium Tolan eliminirt, ist um so bemerkenswerther, als nach früheren Beobachtungen die beiden Tolanchloride beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam nur sehr langsam in Tolan verwandelt werden sollen.

Innerhalb siedenden Benzols wirkte nach neueren, von mir angestellten Versuchen auf α-Tolandibromid Natriumamalgam

nicht ein, innerhalb siedenden Xylols wurden in 5 Stunden nur 0,4 Grm. Tolan aus 2 Grm. jener Verbindung durch das Amalgam gebildet.

Die Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung lassen sich kurz so zusammenfassen:

Weder Stilbendibromid noch die entsprechenden Tolanverbindungen werden durch benzolsulfinsaures Natrium in Sulfone verwandelt; Stilbendibromid, sowie die β-Modification der Tolanverbindung geben damit Stilben, bezw. Tolan. Das α-Tolandibromid tritt mit dem Sulfinat erst weit oberhalb der Temperatur in ausgiebige Reaction, bei welcher es schon durch Wasser Zersetzung zu Tolan und Benzil erleidet.

Natriumphenylmercaptid verwandelt Stilbendibromid wie die beiden entsprechenden Tolanverbindungen keineswegs in Thioäther, sondern in Stilben, bezw. Tolan.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

IV. G. Rosdalsky: Ueber Abkömmlinge des Piperazins.[1])

Das Interesse, das man dem Diäthylendiamin oder Piperazin zugewendet hat, ergiebt sich aus einer reichhaltigen Literatur[2]) über diesen Körper und über die damit wohl identischen Verbindungen: Aethylenimin und Spermin.

Auf Anregung des Hrn. Prof. von Meyer habe ich mit dem, gütigst aus der Fabrik vorm. Schering zur Verfügung gestellten Piperazin weitere Versuche angestellt, über die hier kurz berichtet werden soll.

---

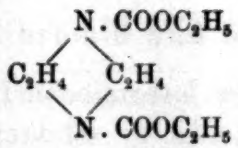
[1]) Auszug aus des Verf. Inaugural-Dissertation.

[2]) A. W. von Hofmann, Ber. **23**, 3297 u. 3723; W. Majert u. Albr. Schmidt, das. S. 3718, das. **24**, 241; A. Bischler, das. **24**, 717; A. Ladenburg u. J. Abel, das. **21**, 758; A. Ladenburg, das. **24**, 2400, Albr. Schmidt u. G. Wichmann, das. **24**, 3237; C. A. Bischoff; das. **22**, 1774 u. **23**, 1972; Schreiner, Ann. Chem. **194**, 68.

Das aus schönen weissen Krystallen bestehende Ausgangsmaterial besass einen Wassergehalt von 55%, absorbirte an der Luft unter theilweiser Verdampfung noch lebhaft Wasserdampf und Kohlensäure und zeigte nach dem Trocknen den Schmelzp. 104° und den Siedep. 140°.

Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Piperazin. — Dicarboxäthylpiperazin.

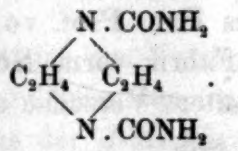
Durch Schütteln einer wässrigen, mit Kali versetzten Piperazinlösung mit Chlorkohlensäureäther (8 Grm. auf 4 Grm. KOH und 5 Grm. Piperazin in 70 Grm. Wasser) und Extrahiren des Gemisches mit Aether erhält man aus letzterem (nach dem Trocknen mit Kalk) ein Oel, das allmählich zu schönen Nadeln von 42° Schmelzpunkt erstarrt. Diese Verbindung: Dicarboxäthylpiperazin:



ist in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich, am wenigsten in Ligroïn, siedet gegen 315°. Bei der Analyse wurden

	gefunden:	berechnet für $C_{10}H_{18}N_2O_4$:
C	52,3	52,18 %
H	8,0	7,83 „
N	12,4	12,17 „.

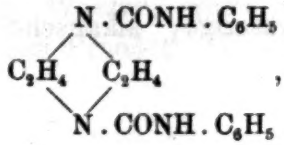
Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Piperazin. Dicarbaminpiperazin:



Dieses Harnstoffderivat wird durch Vermischen der concentrirten kalten Lösungen von salzsaurem Piperazin und cyansaurem Kalium als krystallinische Fällung erhalten. Aus heissem Wasser scheidet es sich in glänzenden rhombischen Krystallen ab, aus kochendem Alkohol in kurzen Prismen. In Aether und in Benzol ist die Verbindung unlöslich.

	Gefunden:	Berechnet:
C	41,95	41,86 %
H	7,0	6,98 „
N	32,73	32,56 „.

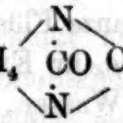
Das Diphenylcarbaminpiperazin,



entsteht durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf wässriges Piperazin als amorphes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Produkt, das bei der Analyse die auf obige Formel stimmenden Werthe und bei der Bestimmung seiner Molekulargrösse mittelst des Eykmann'schen Depressimeters die Zahlen 305, resp. 299 (berechnet 324) lieferte.

	Gefunden:	Berechnet:
C	66,57	66,66 %
H	6,36	6,17 „
N	17,34	17,28 „.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Piperazin. Tri-Carbonylpiperazin.

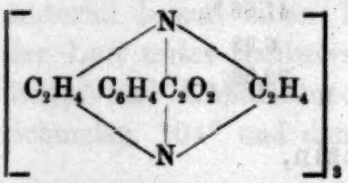
Leitet man in eine dauernd alkalisch zu haltende wässrige Lösung von Piperazin Chlorkohlenoxyd ein, so scheidet sich ein amorpher Niederschlag von der Zusammensetzung des Carbonyl-Piperazins:  ab, dem aber nach der Bestimmung des Mol.-Gew. in Phenollösung die dreifache Formel zukommt. (Gefunden im Durchschnitt 326, berechnet 336.)

Analyse:

	Gefunden:	Berechnet:
C	53,43	53,57 %
H	7,32	7,14 „
N	24,93	25,00 „.

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird diese Verbindung nicht aufgenommen.

Ein analoges Produkt, nämlich Tri-Phtalylpiperazin:

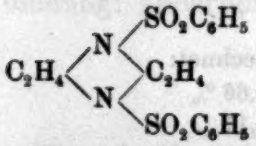


bildet sich durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf wässrige, alkalische Piperazinlösung als amorphe Fällung.

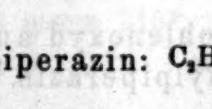
	Gefunden:	Berechnet:
C	66,31	66,66 %
H	5,55	5,55 „
N	12,90	12,96 „.

Das Molekulargewicht wurde zu niedrig gefunden (in 1 procent. Phenollösung 594 statt 632).

Erwähnt sei hier noch das Di-phenylsulfon-Piperazin:



, das sich leicht durch Schütteln von Benzolsulfonchlorid mit der wässrig-alkoholischen Piperazinlösung als amorphe Fällung bildet.

Methylenpiperazin:  , ist das Produkt der Wechselwirkung wässriger Lösungen von Piperazin und Formaldehyd; man wendet zweckmässig kleine Portionen an und erwärmt gelinde, bis sich ein flockiger, weisser Niederschlag bildet, der bald die ganze Flüssigkeit gelatinös erstarren lässt. Das gut ausgewaschene, im Exsiccator bis zur Constanz getrocknete Präparat ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Natronlauge unlöslich. Durch Säuren, auch verdünnte Essigsäure erfährt es sofort Zersetzung in Piperazin und Formaldehyd. Sein Molekulargewicht ergab sich in Phenollösung (nach Eykmann bestimmt) zu 84, resp. 80, während das des Methylenpiperazins 98 beträgt. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Gefunden:	Berechnet:
C	61,35	61,22 %
H	10,28	10,20 „
N	28,64	28,58 „.

Oxaläther und Piperazin.

Wird das wasserhaltige Piperazin mit Oxaläther in alkoholischer Lösung erhitzt, so bildet sich als Hauptprodukt ätheroxalsaures Piperazin: $C_4H_8N_2H_2.(HO.CO.COOC_2H_5)_2$, welches sich direct und rein in schönen, blendend weissen Nadeln ausscheidet; aus Wasser, worin es leichter löslich ist, krystallisirt es in derben Prismen. Das Salz schmilzt bei 181°.

Analyse:

	Gefunden:	Berechnet:
C	44,69	44,72 %
H	7,05	6,83 „
N	8,88	8,7 „.

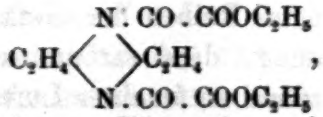
Alkoholisches Ammoniak löst das Salz; es scheidet sich aber nach einigem Stehen ein Krystallbrei ab, welcher aus verdünntem Alkohol in monoklinen Tafeln erhalten wurde; wie zu erwarten, hatte sich oxaminsaures Piperazin:

$C_4H_8N_2H_2.(HOCO.CONH_2)_2$, gebildet.

Analyse:

	Gefunden:		Berechnet:
C	36,54	36,59	36,36 %
H	6,29	6,11	6,06 „
N	21,33	—	21,21 „.

Die wässrig-ammoniakalische Lösung dieses Salzes wird durch Silbernitrat gefällt, und zwar entsteht, nach den analytischen Zahlen, das Salz der Oxaminsäure: $\begin{matrix}COOAg\\CONHAg\end{matrix} + {}^1/_2H_2O$.

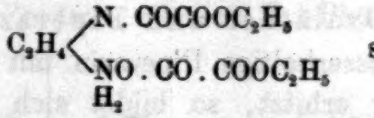
Das Diäthoxalyl-Piperazin: 

bildet sich als Hauptprodukt aus trocknem Piperazin und Oxaläther in absolut-alkoholischer Lösung. Durch Behandeln der abgeschiedenen Krystalle mit siedendem Benzol wird die obige Verbindung gelöst und wird daraus in Blättchen von 115° Schmelzpunkt erhalten.

	Gefunden:	Berechnet:
C	50,29	50,35 %
H	6,43	6,29 „
N	10,09	9,80 „.

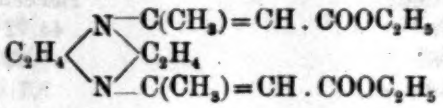
Die von Schmidt und Wichmann[1]) beschriebene Verbindung enthält 1 Mol. Wasser mehr, als obige Formel, und dürfte wohl ätheroxalsaures Aethoxalyl-Piperazin:

[1]) Ber. 24, 3237.



sein.

Acetessigester und Piperazin wirken in der Wärme leicht auf einander ein (auch in alkoholicher Lösung); unter Austritt von Wasser entsteht aus 2 Mol. des Esters und 1 Mol. der Base eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{26}N_2O_4$, muthmasslich Piperazyldicrotonsäureester:



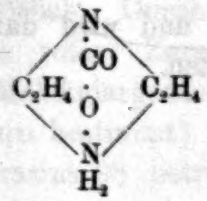
Analyse:

	Gefunden:	Berechnet:
C	62,04	61,93 %
H	8,49	8,39 „
N	9,23	9,03 „.

Die bei obiger Reaction erhaltene Krystallmasse wird nach dem Waschen mit kaltem Alkohol aus heissem umkrystallisirt und bildet dann weisse, verfilzte Nadeln von 140° Schmelzpunkt, ist in Aether, Benzol sehr schwer, in Wasser nicht löslich.

Piperazin und Kohlensäure.

Leitet man Kohlensäure in die alkoholische Lösung von Piperazin, so entsteht eine krystallinische Fällung, die sich beim Reiben der Gefässwände stark vermehrt. Diese Verbindung, dem carbaminsauren Ammon analog, ist unbeständig, zumal an feuchter Luft; im Exsiccator hält sie sich einige Zeit und zeigt dann die Zusammensetzung eines durch Zusammentreten aus gleichen Molekülen Piperazin und CO_2 entstandenen Produktes, vielleicht:



	Gefunden:	Berechnet:
C	46,42	46,2 %
H	7,77	7,7 „
N	21,60	21,55 „.

Dresden, im Juli 1894.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLIX. Meta-para- und Para-ana-Dibromchinolin.[1]

VII. o-m-p-Tribromchinolin; VIII. m-p-ana-Tribromchinolin und IX. m-p-β-Tribromchinolin;

von

Ad. Claus.

Wie schon früher von Claus und Geisler[2]) angegeben ist, entstehen die beiden in der Ueberschrift bezeichneten Dibromderivate des Chinolins bei der Skraupirung des m-p-Dibromanilins stets nebeneinander. Zur Gewinnung grösserer Mengen der beiden Verbindungen behufs ihrer näheren Untersuchung habe ich gemeinschaftlich mit Lodholz und später mit Hirschbrunn, deren Dissertationen[3]) die folgenden Angaben zum grossen Theil entnommen sind, die nämliche Darstellungsmethode wiederholt angewendet und verweise in Betreff der genauern Beschreibung derselben auf die citirten Arbeiten.[4]) — Nachdem das erhaltene Chinolisirungsprodukt zunächst durch Behandeln mit Chromsäure von den harzigen Verunreinigungen befreit ist, kann die Trennung der beiden gebildeten Isomeren entweder durch Destillation mit Wasserdampf oder durch wiederholtes fractionirtes Umkrystallisiren aus Alkohol erreicht werden. — Im ersteren Falle geht, wenigstens wenn nicht überhitzter Dampf angewendet wird, nur die m-p-Dibromverbindung über, die man leicht rein vom Schmelzp. 68° durch einmalige Sublimation erhält, während die p-ana-Isomere unter der angegebenen Bedingung vollständig zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls ohne Schwierigkeit rein mit dem Schmelzpunkt 135° erhalten wird. — Beim Krystallisiren des Gemisches der beiden Basen aus Alkohol

---

[1]) Fortsetzung von: dies. Journ. [2] **51**, 490 u. 477; **50**, 30 u. s. w.

[2]) Dies. Journ. [2] **40**, 380.

[3]) Karl Lodholz, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891; Fritz Hirschbrunn, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1892.

[4]) S. namentlich Hirschbrunn, Dissertat. S. 8—14.

scheidet sich zuerst die p-ana-Dibromverbindung und zwar beim langsamen Auskrystallisiren grösserer Mengen oft in grossen, massigen, rhombischen Tafeln und Prismen aus, die dann stets gelblich-bräunliche Färbung zeigen, während die kleineren Säulchen und Nadeln, wie sie beim schnellen Krystallisiren der alkoholischen Lösungen und beim Sublimiren entstehen, vollkommen farblos sind. — Die m-p-Verbindung ist in Alkohol viel leichter löslich, und aus den alkoholischen Lösungen, aus denen die erste Verbindung bereits auskrystallisirt ist, scheidet sie sich erst nach weiterem Concentriren aus. Sie bildet im reinen Zustand glänzende, farblose Nadeln und Säulchen und schmilzt, wie schon hervorgehoben, nicht bei 95°, sondern bei 68°. — Die früheren Schmelzpunktangaben von Geisler (124°, resp. 95°) beziehen sich offenbar auf noch nicht ganz reine Präparate, wie das ja speciell für die p-ana-Dibromverbindung schon früher von mir[1]) nachgewiesen ist.

Dadurch, dass erstens das bei 135° schmelzende Dibromchinolin von Claus und Zuschlag[2]), resp. Reinhard[3]) aus dem ana-Nitroderivat des p-Bromchinolins durch Austausch des Nitrorestes gegen Brom erhalten worden ist; dass ferner, wie schon früher[4]) angegeben, das einerseits aus dem ana-Nitroderivat des o-p-Dibromchinolins von Claus und Caroselli[4]), andererseits aus dem para-Nitroderivat des o-ana-Dibromchinolins von Claus und Wolf[5]) durch Austausch der Nitrogruppe gegen Brom dargestellte o-p-ana-Tribromchinolin mit dem aus dem ortho-Nitroderivat unseres bei 135° schmelzenden Präparates durch Austausch des Nitrorestes gegen Brom entstehende Tribromchinolin identisch ist, und dass endlich dieses selbe Tribromchinolin von Lodholz auch direct synthetisch aus dem 2-4-5-Tribromanilin dargestellt worden ist, — ist wohl die Definition des bei 135° schmelzenden Isomeren als der p-ana-Dibromverbindung und damit des bei 68° schmelzenden Präparates als des m-p-Dibromchinolins einwandfrei bewiesen.

Uebrigens auch die weiter unten beschriebenen Thatsachen, dass die bei 135° schmelzende Base nur ein Nitroderivat

---

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 269. [2]) Das. 40, 462. [3]) Das. 49, 526.
[4]) Das. 51, 482. [5]) Das. S. 492.

liefert, während aus dem bei 68° schmelzenden Dibromchinolin stets zwei isomere Mononitroderivate entstehen, liefern einen weiteren directen Beleg für die Richtigkeit der gegebenen Ortsbestimmungen.

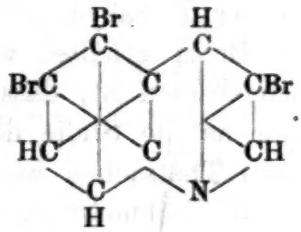
Vom p-ana-Dibromchinolin
seien zunächst noch erwähnt die folgenden Derivate:

Das Platindoppelsalz: $(p\text{-ana-}Br_2C_9H_5N.HCl)_2.PtCl_4$, fällt als gelber krystallinischer Niederschlag oder krystallisirt in orangegelben, glänzenden Säulchen, die nach dem Trocknen bei 300° noch nicht schmelzen.

Das Jodmethylat: $p\text{-ana-}Br_2C_9H_5N\langle^{CH_3}_{J}$, entsteht leicht durch Erhitzen der Componenten im Rohr auf 120°—125° und krystallisirt in prachtvollen, glänzenden, orangegelben, langen Nadeln, die bei 302° unter Zersetzung schmelzen.

---

p-ana-β-Tribromchinolin (III)[1]:



Zur weiteren Bromirung des p-ana-Dibromchinolins wurde nach der Methode von Claus-Collischonn zunächst durch Einleiten von trocknem Bromwasserstoffgas in die Chloroformlösung der Base das bromwasserstoffsaure Salz dargestellt. Dieses, das in Chloroform sehr wenig löslich und zum grössten Theil in Form gelber, glänzender Krystallnädelchen ausgeschieden ist, nimmt 1 Mol. Brom, welches in die überstehende Chloroformschicht unter tüchtigem Umschütteln eingetragen wird, additionell auf und verwandelt sich dadurch in eine feste, blutrothe Krystallmasse: das

Hydrobromatdibromid des p-ana-Dibromchinolins: $p\text{-ana-}Br_2C_9H_5N.HBr.Br_2$.

Um diese Verbindung in der gewünschten Weise zu zersetzen, genügt schon Erhitzen im offenen Gefäss, wenn die

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 588.

Temperatur dabei 4—5 Stunden lang auf 230°—240° erhalten wird. — Das entstehende Produkt ist ein Gemisch der bromwasserstoffsauren Salze von unverändertem Dibromchinolin und weiter bromirten Derivaten, aus dem am besten durch wiederholte fractionirte Fällungen der Auflösungen in Eisessig das gewünschte Tribromchinolin, in Ausbeute bis zu 60% der theoretischen Berechnung, gewonnen werden kann.

Die reine, wiederholt sublimirte Verbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 149° besitzen, und ist allen ihren Eigenschaften nach zweifellos identisch mit dem von Claus und Reinhard als Nr. III a. a. O. noch unter der irrthümlichen Bezeichnung p-ana-γ-Tribromchinolin beschriebenen Präparat. Während die genannten Chemiker ihr Präparat aus der p-Bromchinolin-ana-sulfonsäure durch Bromiren gewonnen haben, ist die gleiche Verbindung, wie übrigens schon gelegentlich a. a. O. erwähnt, in meinem Laboratorium von Wahrendorf auch aus der Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure durch Einwirkung von Brom erhalten worden; und da bis heute ausnahmslos nachgewiesen ist, dass bei diesen Reactionen stets ein Bromatom an die Stelle der Sulfongruppe tritt, so liegt auch in diesen Thatsachen wieder ein weiterer Beleg dafür, dass das bei 135° schmelzende Dibromchinolin die p-ana-Verbindung ist. — Im Uebrigen sei doch bemerkt, dass wir nebenbei einmal ein Produkt, und zwar gerade in besonders schönen glänzenden grossen Nadeln sublimirt, erhielten, das constant bei 147° schmolz und diesen Schmelzpunkt auch bei den verschiedensten Behandlungen nicht änderte, sonst aber in Allem die Eigenschaften der normal bei 149° schmelzenden Substanz besass: Offenbar einer von den interessanten Fällen, wie sie schon öfter als charakteristisch bei manchen Chinolinverbindungen von mir beobachtet sind, dass eine geringe, sonst nicht leicht nachweisbare und auch nicht leicht entfernbare Verunreinigung von bestimmter Art genügt, um eine ganz constante Schmelzpunktsdifferenz zu bedingen.

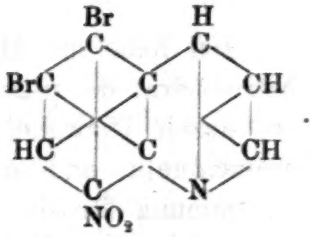
	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,5	65,3%—65,24%.

Das Platindoppelsalz: $(p\text{-ana-}\beta\text{-}Br_3.C_9H_4N.HCl)_2.PtCl_4$, scheidet sich aus der Auflösung des Tribromchinolins in con-

centrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid nach kurzer Zeit in schönen, gelbbraunen Kryställchen, die sich am Boden des Gefässes absetzen, aus. Die getrockneten Krystalle schmelzen bei 300° noch nicht.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	17,04	17,01 %.

o-Nitro-p-ana-Dibromchinolin:



Die Nitrirung des p-ana-Dibromchinolins geht leicht und glatt vor sich und in allen Fällen erhielten wir immer nur das nämliche einzige Nitroprodukt. Die bequemste Art der Darstellung ist die, dass man 1 Thl. Substanz in 4 Thln. eines Gemisches aus 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. Schwefelsäurehydrat, ohne zu kühlen, einträgt und nach einigen Stunden ruhigem Stehen die Reactionsmasse in Eiswasser eingiesst. Das mit gelber Farbe ausgeschiedene Nitrirungsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisirt und liefert sodann beim Sublimiren farblose, glänzende Nädelchen der reinen Verbindung von dem constanten Schmelzp. 152°.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,40	8,53 %.

Das o-Nitro-p-ana-dibromchinolin besitzt nur noch sehr geringe basische Eigenschaften. Mit Jodmethyl scheint es sich unter keinen Umständen zu vereinigen und alle unsere, mit den verschiedensten Hilfsmitteln ausgeführten Versuche, das Jodmethylat zu erhalten, haben sich als erfolglos ergeben. Es stimmt das mit der sonst als Regel gemachten Erfahrung durchaus überein, dass bei allen bis jetzt untersuchten Chinolinderivaten die orthoständige Nitrogruppe ausnahmslos die Bildung des Jodmethylats durch directe Addition von Jodmethyl ausschliesst.

Das Platindoppelsalz:

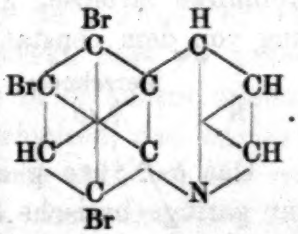
$$(o\text{-}NO_2\text{-}p\text{-}ana\text{-}Br_2 . C_9H_4N . HCl)_2 . PtCl_4,$$

wird aus der Auflösung des Nitrodibromchinolins in concen-

trirter Salzsäure durch Versetzen mit concentrirter Platinchloridlösung in Form kleiner, schwerer, gelbbrauner, glänzender Kryställchen erhalten, die leicht Dissociation erleiden und sehr vorsichtig getrocknet werden müssen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen beginnen sie bei 265° zu erweichen und sich zu schwärzen.

Ich habe die Hauptmenge unseres Materials an diesem Nitroderivat des p-ana-Dibromchinolins dazu verwenden lassen, um durch Umwandlung desselben in das entsprechende Tribromchinolin und sichere Definition des letzteren die Ortsbestimmung für die Nitrogruppe einwandsfrei auszuführen. — Indem ich mir vorbehalte, auf die Einzelbeschreibung der intermediären Umsetzungsprodukte, vornehmlich des o-Amido-p-ana-Dibromchinolins — das als o-Amidoverbindung nach unseren heutigen Erfahrungen, eventuell leicht mit Wasserdampf überzutreiben sein dürfte — gelegentlich zurückzukommen, sei hier nur bemerkt, dass sich bei den betreffenden Umsetzungsreactionen bemerkenswerthe Umstände oder besondere Schwierigkeiten nicht geltend machten und eine im Ganzen befriedigende Ausbeute von reinem Tribromchinolin erhalten wurde, das mit aller Sicherheit als:

o-p-ana-Tribromchinolin VI.[1]):



identificirt werden konnte. — Die in allen Eigenschaften mit den nach den anderen, schon a. a. O. erwähnten Methoden erhaltenen Präparaten, insbesondere mit dem von Lodholz durch directe Synthese aus 2-4-5-Tribromanilin dargestellten Präparat übereinstimmenden farblosen Nadeln vom Schmelzp. 159° ergaben bei der Analyse die folgenden unter 2 aufgeführten Zahlen; Nr. 1 ist die Analyse des aus Tribromanilin synthetisch gewonnenen Präparates.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 481.

	Berechnet für $C_9H_4Br_2N$:	Gefunden: 1.	2.
C	29,52	29,35 %	—
H	1,09	1,18 „	—
Br	65,57	65,56	65,34 %
N	3,82	4,27	4,17 „.

Das m-p-Dibromchinolin ist, wie schon hervorgehoben, von der isomeren p-ana-Verbindung durch seine Flüchtigkeit mit ungespanntem Wasserdampf verschieden. Die hierbei in der Vorlage erhaltene, aus feinen Nädelchen gebildete, meist noch etwas gefärbte, flockig-wollige Masse liefert bei der Sublimation direct farblose, glänzende, nadelförmige Krystalle, die bei 68°—69° schmelzen. Mit demselben Schmelzpunkt haben wir dieselbe Verbindung neuerdings auch noch auf einem ganz anderen Weg[1]), vom p-Nitrochinolin ausgehend, erhalten, so dass danach an der Correctheit dieses Schmelzpunktes kaum mehr ein Zweifel bestehen kann.

Das Platindoppelsalz: $(m\text{-}p\text{-}Br_2 . C_9H_5N . HCl)_2 . PtCl_4$, fällt als gelber, schwerer Niederschlag, der beim Erhitzen gegen 295° beginnt sich zu schwärzen, ohne zu schmelzen.

Das Jodmethylat: $m\text{-}p\text{-}Br_2 . C_9H_5N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$, entsteht leicht durch Vereinigung der Componenten und bildet feurig gelbe, glänzende Krystallnädelchen, die unter Aufschäumen bei 255° bis 260° schmelzen.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des m-p-Dibromchinolins beim Nitriren. Schon von Lodholz war gefunden, dass dabei stets zwei isomere Mononitroderivate entstehen, und neuerdings habe ich mit Hirschbrunn constatiren können, dass die eine Verbindung, das in Alkohol schwerer lösliche ortho-Nitroderivat, in vorwiegender Menge entsteht, wenn man die Nitrirung in dem üblichen Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch sich ohne jede Beeinflussung der Temperatur vollziehen lässt, während die andere, die leichter lös-

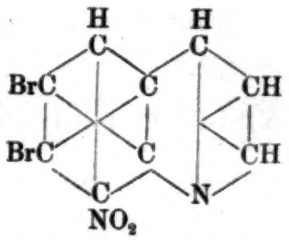
[1]) Siehe die folgende Abhandlung von Claus u. Schnell: Ueber p-Nitrochinolin.

liche ana-Nitroverbindung, in grösserer Menge erhalten wird, wenn man die Reactionsmasse noch erwärmt.

Was die Stellungen der Nitrogruppen in den beiden Verbindungen anbetrifft, so hat zunächst, so wie es nach allen bis jetzt gemachten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war, das Experiment gelehrt, dass in beiden Verbindungen die Nitrogruppen an den stickstofffreien Ring gelagert sind: Aus beiden entsteht bei der Oxydation mit Kalinmpermanganat in durchaus glatter Reaction und mit normaler Ausbeute Pyridindicarbonsäure (zunächst gegen 180° unter Kohlensäureentwicklung schmelzend und langsam in die bei 229° schmelzende Nicotinsäure übergehend).

Danach bleibt zur Definition der beiden Nitroprodukte nur die ana-Stellung für die Nitrogruppe in dem einen und die ortho-Stellung in dem anderen: Und da, wie unsere Versuche mit Bestimmtheit gezeigt haben, das in Alkohol schwer lösliche, bei 191° schmelzende Nitroderivat unter keinen Umständen eine additionelle Verbindung mit Jodmethyl einzugehen vermag, das in Alkohol leicht lösliche, bei 165° schmelzende Nitroprodukt dagegen mit Leichtigkeit Jodmethyl addirt und sein Jodmethylat bildet, — so wird man den für die ortho-Nitroderivate des Chinolins festgestellten Beobachtungen gegenüber nicht zweifelhaft darüber sein können, dass man in dem ersteren Präparat das ortho-Nitro-m-p-dibromchinolin und in dem letzteren das ana-Nitro-m-p-dibromchinolin unter den Händen hat. — Allerdings weitere Thatsachen zur Begründung dieser Definition liegen bis heute nicht vor, und da ebenso wie von den beiden Nitroprodukten selbst, so auch von den im Folgenden beschriebenen Derivaten und Umlagerungsprodukten noch keines auf andere Weise erhalten worden oder überhaupt bekannt ist, so wird man sich vor der Hand auf die gegebene Beweisführung beschränken müssen, bis es gelingt, die eine oder andere der betreffenden Verbindungen durch directe Synthese aus dem entsprechenden Anilin in ihrer Constitution zu fixiren: eine Aufgabe, die in meinem Laboratorium bereits in Angriff genommen ist.

o-Nitro-m-p-dibromchinolin:



Diese Verbindung entsteht, wie bereits erwähnt, in grösserer Menge beim Nitriren des m-p-Dibromchinolins, wenn die Reaction ohne Unterstützung durch Wärme verläuft. Beim Umkrystallisiren des rohen Reactionsproduktes aus heissem Alkohol scheiden sich die Krystalle zuerst meist gelb oder grünlich gefärbt, aber doch schon mit dem Schmelzpunkt von 185°—187° ab. Durch weiteres Reinigen, namentlich beim Sublimiren erhält man nahezu farblose, glänzende Kryställchen, die mit Wasserdampf nicht flüchtig, in Wasser unlöslich, in Alkohol, wie schon erwähnt, schwer löslich, in Aether und Chloroform etc. leicht löslich sind. Sie schmelzen constant bei 191°.

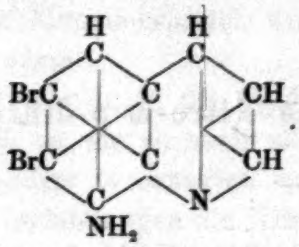
	Berechnet für $C_9H_4Br_2N_2O_2$:	Gefunden:
N	8,43	8,48 %—8,53 %.

Alle Versuche, aus dieser Nitroverbindung durch Addition von Jodmethyl das Jodmethylat herzustellen, hatten absolut negativen Erfolg, und dieses charakteristische Verhalten bringt sich um so auffallender und prägnanter zur Wahrnehmung, als die isomere, im Uebrigen ganz ähnliche ana-Nitroverbindung in den entsprechenden Versuchen bei der genau gleichen Behandlungsweise leicht und meist mit nahezu quantitativer Ausbeute ihr Jodmethylat bildet. Der Unterschied in dieser Reaction ist für beide Verbindungen ein so durchgreifender, dass man dieselbe direct zu ihrer Trennung, d. h. zur Isolirung der o-Nitroverbindung aus dem Gemisch benutzen kann.

Das Platindoppelsalz,

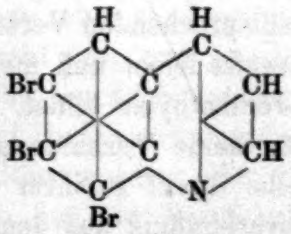
$$(o\text{-}NO_2\text{-}m\text{-}p\text{-}Br_2 . C_9H_4N . HCl)_2 . PtCl_4,$$

lässt sich dagegen auch in diesem Fall unter den bekannten Vorsichtsmassregeln aus der Lösung in concentrirter, alkoholischer Salzsäure erhalten. Es bildet einen schweren, krystallinischen, gelben Niederschlag, der schon unter der Einwirkung verdünnterer Salzsäure dissociirt und nach dem Trocknen gegen 280° unter Zersetzung schmilzt.

o-Amido-m-p-dibromchinolin: 

Die Reduction der o-Nitroverbindung geht im Ganzen glatt und gut mit Zinnchlorür von statten, wenn man in dessen erwärmte salzsaure Lösung die Auflösung des Nitroderivates in concentrirter Salzsäure einträgt. Das sich in rothen Krystallen ausscheidende Zinndoppelsalz wird durch Kochen wieder in Lösung gebracht und die Lösung auf dieser Temperatur einige Zeit erhalten. Dann übersättigt man mit Alkali und destillirt die Amidoverbindung, die als ortho-Amidoderivat mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, mit Wasserdampf über. Die dabei erhaltene wollig-flockige, in der Regel bräunlich-gelbe Masse liefert bei der Reinigung nahezu farblose, feine Nädelchen, die bei 68° schmelzen. — Die eingehendere Untersuchung dieser in mancher Beziehung interessanten Verbindung behalten wir uns noch vor; abgesehen von einer Stickstoffbestimmung verwandten wir das ganze, uns zu Gebote stehende Material zur Diazotirung und Ueberführung in das entsprechende o-m-p-Tribromchinolin.

	Berechnet für $C_9H_4Br_2N.NH_2$:	Gefunden:
N	9,27	9,5 %.

VII. o-m-p-Tribromchinolin: 

Die Diazotirung der beschriebenen o-Amidoverbindung verlief in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung durchaus normal. Die Reactionsflüssigkeit, aus der sich ein Theil des Diazochlorides in kleinen, hellgelben Nädelchen ausgeschieden hatte, wurde in die vorher bereitete kalte Kupferchlorürlösung eingetragen, sodann das Ganze bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung zum Kochen erhitzt, danach mit Alkali neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. — Der braungefärbte Rück-

stand aus der Aetherlösung lieferte nach dem Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle beim Umkrystallisiren kleine, concentrische Aggregate farbloser Nädelchen vom Schmelzp. 84°. Die Verbindung sublimirt nicht schön, setzt sich dabei vielmehr als weisser Beschlag zu einem dichten Filz an den Wandungen an. Der Schmelzpunkt des Sublimates bleibt unverändert 84° und auch die zur Reinigung in das Bichromat übergeführte Base ergab nach der Wiederausscheidung aus diesem krystallisirten Salz keine Aenderung im Schmelzpunkt. Dennoch möchte ich denselben vor der Hand noch mit Vorbehalt angeben, bis ich die Verbindung auch noch auf anderem Wege mit dem gleichen Schmelzpunkt dargestellt, oder öfter ohne Veränderung aus verschiedenen Processen wieder zurückgewonnen habe.

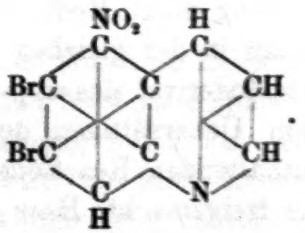
	Berechnet für C_9H_4BrN:	Gefunden:
Br	65,57	65,2 %.

Bemerkt sei noch, dass das salzsaure Salz dieses o-m-p-Tribromchinolines aus der Auflösung in concentrirter Salzsäure in kleinen, glasglänzenden, durchsichtigen Säulchen erhalten wird, die sich allerdings schon beim Liegen an der Luft schnell unter Trübwerden zersetzen.

Das Platindoppelsalz: $(o\text{-}m\text{-}p\text{-}Br_3.C_9H_4N.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus der heissen, stark salzsauren Lösung in kleinen, gelben Nädelchen, die leicht mit verdünnten Säuren dissociiren und beim Erhitzen in der Capillare gegen 270° unter Aufschäumen schmelzen.

---

ana-Nitro-m-p-dibromchinolin:



Diese Verbindung entsteht beim Nitriren, wie bereits erwähnt, in grösserer Menge, wenn die Reaction unter Erwärmen ausgeführt wird; sie ist in Alkohol bedeutend leichter löslich,

wie ihre Isomere, und krystallisirt aus den Lösungen wie auch beim Sublimiren in kleinen, farblosen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 165° liegt.

	Berechnet für $C_9H_4Br_2N_2O_2$:	Gefunden:
N	8,43	8,79 %.

Von besonderem Interesse für diese Verbindung ist ihr Jodmethylat: ana-NO_2-m-p-Br_2 . $C_9H_4N\langle^{CH_3}_{J}$, das verhältnissmässig leicht beim Erhitzen der Componenten auf 120° im geschlossenen Rohr entsteht. Die Verbindung ist in Aether u. s. w. unlöslich, in Alkohol wie in Wasser in der Wärme leicht löslich und krystallisirt in schönen, glänzenden, granatrothen Säulchen und Nadeln, die beim Erhitzen gegen 250° bis 252° unter Aufschäumen schmelzen.

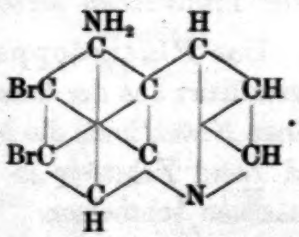
	Berechnet für $C_9H_4Br_2N_2O_2$. CH_3J:	Gefunden:
J	26,8	26,6 %.

Das Platindoppelsalz:

$$(\text{ana-}NO_2\text{-m-p-}Br_2 . C_9H_4N . HCl)_2 . PtCl_4,$$

fällt aus der Lösung in concentrirter Salzsäure als schwere, gelbe, glänzende Kryställchen, die sich beim Erhitzen in der Capillare gegen 260°—262° zersetzen.

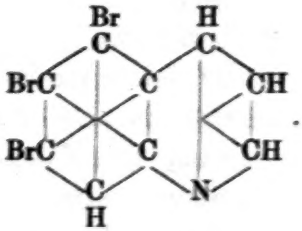
ana-Amido-m-dibromchinolin:



Diese Verbindung entsteht aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduction mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung genau in der gleichen Weise, wie es oben für das isomere o-Amidoderivat des m-p-Dichlorchinolines beschrieben ist. Nach dem Uebersättigen der, das gebildete rothe Zinndoppelsalz enthaltenden Reactionslösung mit Alkali wird in diesem Falle die freigemachte Base mit Aether ausgeschüttelt, und aus dem beim Eindunsten des Aetherauszugs hinterbleibenden Rückstand das Amidodibromchinolin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und heissem Weingeist rein gewonnen: kleine, farblose Nädelchen, welche bei 119° schmelzen.

Auch von dieser Verbindung haben wir die verschiedenen Derivate noch nicht näher untersucht, sondern das ganze uns zu Gebote stehende Material dazu verwendet, um über die Diazoverbindung das ihr entsprechende Tribromchinolin darzustellen.

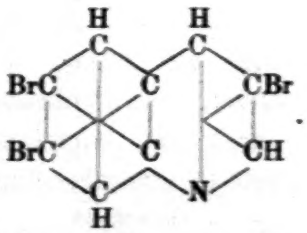
VIII. m-p-ana-Tribromchinolin:



Die Durchführung der Reactionen zur Darstellung und Reinigung dieses Tribromchinolins vollzieht sich in Allem genau ebenso, wie es oben für die Gewinnung der isomeren o-m-p-Verbindung beschrieben wurde. Das gereinigte m-p-ana-Tribromchinolin krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 124° schmelzen, und sublimirt zu ebensolchen Krystallen von dem gleichen Schmelzpunkt. Dennoch gebe ich auch diesen Schmelzpunkt noch mit Vorbehalt, bis derselbe, wie es für jedes neue Chinolinderivat eingehalten werden sollte, erst aus mehrseitiger Untersuchung wiederholt Bestätigung erhalten hat.

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,5	65,0 %—65,2 %.

IX. m-p-β-Tribromchinolin:



Zur Gewinnung dieser Verbindung aus dem m-p-Dibromchinolin nach der Claus-Collischonn'schen Methode empfiehlt sich kurz folgendes Verfahren. In die Lösung von 1 Thl. Dibromchinolin in 20 Thln. Chloroform wird trocknes Bromwasserstoffgas eingeleitet, bis sich eine Abscheidung zu zeigen beginnt, dann wird 1 Mol. Brom zugegeben. Nach einigen Stunden hat sich eine gelbrothe, krystallinische Masse — das Hydrobromatdibromid — abgesetzt, die nach dem Trennen von der Chloroformlösung am besten im geschlossenen Rohr 4—5

Stunden lang auf 200° erhitzt wird. Man kann die Zersetzung auch im offenen Kolben bei 220°—240° im Oelbad bewirken, allein im letzten Fall bilden sich stets in bemerkbaren Mengen höher bromirte Produkte von dem Schmelzp. 155° und 135° (roh genommen). Dieses ist beim Arbeiten im geschlossenen Rohr so gut wie ausgeschlossen, denn beim fractionirten Fällen des in Eisessig aufgelösten Rohproduktes mit Wasser erhält man im letzteren Fall gleich die ersten Fällungen mit dem Schmelzp. ca. 115° und aus diesen, nach nochmaligem Auflösen in Eisessig und Fällen mit Wasser, bei der Sublimation direct die reinen, farblosen, glänzenden Krystallnadeln mit dem Schmelzp. 116,5°; während andererseits aus den im offnen Gefäss gebildeten Zersetzungsprodukten, wie gesagt, immer zunächst bemerkenswerthe Mengen von, bei 155° und als zweite Fällung meist bei 135° schmelzenden Substanzen erhalten werden und daneben natürlich dann eine entsprechende Menge Dibromchinolin ungebromt geblieben ist zum weiteren Nachtheil der Ausbeute an dem gewünschten Tribromchinolin. — Die Zusammensetzung der bei 116,5° schmelzenden Krystalle als reine Tribromverbindung fand ihre Bestätigung in folgenden Brombestimmungen.

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,5	65,52 %—65,46 %.

Das Platindoppelsalz: $(m\text{-}p\text{-}\beta\text{-}Br_3.C_9H_4N.HCl)_2.PtCl_4$, scheidet sich aus der Lösung des Tribromchinolins in conc. Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid allmählich in Form von kurzen, röthlichbraunen Prismen aus. Aus alkoholischer Salzsäurelösung entstehen noch schönere Krystalle. Das getrocknete Doppelsalz schmilzt noch nicht beim Erhitzen auf 300°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	17,04	16,8 %.

Auch das Jodmethylat: $m\text{-}p\text{-}\beta\text{-}Br_3.C_9H_4N\langle^{CH_3}_{J}$, haben wir dargestellt. Es entsteht durch Erhitzen der Componenten im geschlossenen Rohr auf 130° und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in rothen, harten, kleinen Prismen, die beim Erhitzen in der Capillare gegen 250° sich schwärzen und bei 290° unter Zersetzung schmelzen.

Freiburg i. B., Anfang December 1895.

CLX. Zur Kenntniss der Resorcin-Ketone;

von

Ad. Claus und M. Huth.

Im Verfolg gewisser Beobachtungen über die Entstehung, resp. Nichtentstehung fettaromatischer und reinaromatischer Ketone wurden wir veranlasst, schon vor längerer Zeit auch auf die Ketonbildung mehrfach hydroxylirter Kohlenwasserstoffe näher einzugehen, und bei Gelegenheit des Studiums von Ketonen aus Resorcin und seinen Aetherderivaten trafen wir auf eine besonders interessante neue Thatsache, die wir im Folgenden kurz beschreiben wollen, um uns die weitere Fortsetzung ihrer Untersuchung zu sichern.

Bei der Acetylirung der Alkyläther des Resorcins nach der gewöhnlichen bewährten Methode (mittelst Acetylchlorid und Aluminiumchlorid unter Schwefelkohlenstoff) fanden wir, dass es leicht gelingt, durch Abänderung der Versuchsbedingungen als Hauptprodukte der Reaction je nach Wunsch das Methylketon entweder des Dialkyläthers, oder des Monoalkyläthers, oder des ganz entätherten Dioxybenzols zu erhalten. — Merkwürdiger Weise ist das so erhaltene Resorcyl-Methylketon nicht identisch mit demjenigen gleichzusammengesetzten Keton, welches schon früher von Nencki und Sieber[1]) aus dem Resorcin durch Behandeln mit Eisessig und Chlorzink dargestellt worden ist, denn während das letztere bei 142° schmilzt, besitzt das von uns neu erhaltene Resorcyl-Methylketon den constanten Schmelzp. 178°. — Dagegen ist der aus dem ersteren Keton beim Aetherificiren entstehende Diäthyläther durchaus identisch mit dem mittelst Aluminiumchlorid und Acetylchlorid direct aus dem Resorcin-Diäthyläther entstehenden Acetylprodukt. Beide Verbindungen[2]) schmelzen übereinstimmend bei 68°—69°, während andererseits aus unserem neuen Resorcyl-Methyl-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 127.

[2]) Vergl. auch Gattermann, Ber. 23, 1199; Wechsler, Wien. Mon. 15, 239; Greger, Wien. Mon. 15, 757.

keton ein durchaus anderer Diäthyläther, welcher constant bei 152° schmilzt, entsteht. — Beide Diäthyläther, einmal fertig gebildet, scheinen sich auch beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid ausserordentlich schwer zu entäthern, und aus ihnen die vollständig entalkylirten Resorcyl-Methylketone wieder zu regeneriren, ist uns bisher nicht gelungen: wenigstens wenn die vollständige Entätherung bei einzelnen energischer durchgeführten Versuchen wirklich gelungen sein sollte, dann war jedenfalls auch eine vollständige Verharzung des Produktes zugleich bewirkt. — Ob also aus den beiden verschiedenen diäthylirten Ketonen auch wieder die beiden verschiedenen Dioxy-Ketone, aus denen sie sich darstellen lassen, beim Entäthern resultiren, lässt sich vor der Hand noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Dagegen ist es uns bei den verschiedenen Entätherungsversuchen gelungen, die intermediären, halbentätherten Produkte wiederholt aus beiden Diäthyläthern zu erhalten und zu isoliren. Das bei 69° schmelzende Keton führte auf diese Weise stets zu dem bei 48° schmelzenden Monoäthyl-resorcyl-Methylketon, welches auch auch aus dem bei 142° schmelzenden Resorcylketon bei unvollkommener Aetherificirung entsteht. — Aus dem bei 152° schmelzenden Diäthyläther dagegen erhielten wir stets nur dasjenige bei 108° schmelzende Monoäthyl-resorcyl-Methylketon, welches nicht nur aus dem neuen Resorcylketon (Schmelzp. 178°) bei der unvollständigen Aetherificirung entsteht, sondern — und das ist wieder besonders interessant — auch dasjenige Produkt ist, welches bei der Acetylirung des Diäthylresorcinäthers direct gebildet wird, wenn dieselbe unter gleichzeitiger partieller Entätherung erfolgt.

Diese Thatsachen, die allerdings ein ganz besonderes theoretisches Interesse bieten und deren Studium nach den verschiedensten Richtungen wir uns vorbehalten, finden wohl kaum eine andere einfache plausible Erklärung als in der Annahme, dass die Ketonisirung, d. h. die Einführung des Acetyl- (oder sonstigen Säure-)Restes für Wasserstoff an verschiedenen Stellen des Benzolkernes stattfindet, je nachdem mit dieser Reaction zugleich noch eine (partielle oder totale) Entätherung des Resorcinäthers verbunden ist, oder nicht.

Dass die neue Verbindung vom Schmelzp. 178° in der

That ein zweites, mit dem bei 142° schmelzenden isomeres Methylketon des Resorcins von der Zusammensetzung:

1. 3. $(OH)_2 . C_6H_3 . CO . CH_3$ ist, geht, abgesehen von seinen und seiner Derivate Eigenschaften, aus der folgenden von Hrn. Huth ausgeführten Analyse:

	Berechnet für $C_8H_8O_3$:	Gefunden:
C	63,15	63,09 %
H	5,26	5,18 „;

sowie aus der in Eisessig nach Raoult's Methode bestimmten Molekulargrösse hervor, für welche die Bestimmung statt der berechneten Zahl: „152“ die Zahl: „150“ ergab.

Dazu sei ferner bemerkt, dass Hr. Behn, der gegenwärtig mit einer entsprechenden Experimentalstudie über die Ketone aus Hydrochinon und seinen Aetherderivaten beschäftigt ist, dabei constatirt hat, dass bei dem Ketonisiren mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auch die Dialkyläther des Hydrochinons leicht ganz, oder partiell entalkylirt werden, dass aber das auf diesem Wege erhaltene Hydrochinon-Methylketon, sowie alle seine daneben entstandenen, ganz oder partiell verätherten Derivate absolut identisch sind mit dem aus dem freien Hydrochinon nach der Methode von Nencki und Schmidt[1]) mittelst Eisessig und Chlorzink sich bildenden Hydrochinon-Methylketon (Schmelzp. 202°) und allen den aus diesem dargestellten entsprechenden Aetherderivaten. Da in diesem Fall, in welchem den Stellungsbeziehungen am Benzolkern nach Ortsisomerie für den Eintritt des Acetylrestes an die Stelle von Benzolwasserstoff ausgeschlossen ist, auch in der That bei beiden Reactionen dasselbe Methylketon entsteht, — so muss es mehr als wahrscheinlich erscheinen, dass im anderen Fall die aus den beiden verschiedenen Ketonisirungsmethoden hervorgehenden beiden isomeren Resorcyl-Methylketone stellungsisomer sind. — Die bereits in Angriff genommenen Oxydationsstudien werden darüber definitiven Aufschluss geben. Uebrigens sei erwähnt, dass auch das o-Dioxybenzol und seine Alkyläther, die uns in Gestalt von geradezu prachtvollen Präparaten die Firma von Heyden in

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 546.

Radebeul bei Dresden mit bekannter Freigebigkeit zur Verfügung gestellt hat, den analogen Reactionen unterworfen sind.

Die folgende kurze Zusammenstellung der Schmelzpunkte der hauptsächlichsten bis jetzt untersuchten Resorcyl-Verbindungen lässt die Verschiedenheit der den beiden Reihen zugehörenden Derivate deutlich hervortreten:

		I. Mit Chlorzink und Eisessig:	II. Mit Aluminiumchlorid:
1.	Resorcyl-Methylketon	142°	178°
2.	Oxim desselben	202° unter Zers.	223°—225° unter Zers.
3.	Monoäthyläther	48°	108°
4.	Diäthyläther	68°—69°	152°
5.	Oxim des Diäthyläther	122°	240° unter Zers.

Freiburg i. B., December 1895.

Zur Kenntniss des Rhodinols oder Geraniols;

von

H. Erdmann und P. Huth.

Markownikoff[1]) hat zuerst den flüssigen Hauptbestandtheil des Rosenöls in genügend reinem Zustande isolirt, um seine Molekulargrösse und Zusammensetzung annähernd richtig festzustellen. Poleck[2]) und Eckart[3]) gaben diesem Körper den Namen Rhodinol; sie zeigten, dass das Rhodinol ein primärer ungesättigter Alkohol der Fettreihe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}.OH$ ist, der sehr leicht in Terpenderivate übergeht. Monnet und Barbier[4]) wiesen nach, dass Rhodinol sich auch in französischem Geraniumöl (von *Pelargonium odo-*

[1]) Ber. 1890, **23**, 3191.

[2]) Verhandl. der Ges. deutscher Naturforscher und Aerzte, Halle a. S. 1891, **2**, 74; Ber. 1891, **23**, 3554.

[3]) Arch. Pharm. 1891, **229**, 355.

[4]) Compt. rend. 1893, **117**, 1092.

ratissimum) vorfindet und lehrten es daraus bereiten.[1]) Bertram und Gildemeister[2]) stellten die sehr zersetzliche Chlorcalciumverbindung des Rhodinols her und machten dadurch sehr wahrscheinlich, dass das Rhodinol auch in dem Palmarosaöl vorkomme, aus welchem Jakobsen[3]) bereits im Jahre 1871 mit Hülfe von Chlorcalcium einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ isolirt hatte.

Diese wissenschaftlichen Ergebnisse blieben indessen nur kurze Zeit unbestritten. Den bisher angezogenen Litteraturangaben, welche in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen, haben sich neuerdings Publicationen zugesellt, in welchen ganz abweichende Anschauungen zu Tage treten.

Während Markownikoff und Reformatzky[4]) an einer wasserstoffreicheren Formel $C_{10}H_{20}O$ für Rhodinol festhalten und dem Alkohol aus Rosenöl somit überhaupt eine andere Zusammensetzung zuertheilen als demjenigen aus Palmarosaöl, stellt Hesse[5]) die Behauptung auf, das Rhodinol habe zwar die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, sei aber kein einheitlicher Körper, sondern eine Mischung zweier Isomeren: des ungesättigten Alkohols Geraniol und eines „neuen Terpenalkohols." Diesen „neuen Terpenalkohol" $C_{10}H_{18}O$ — für die Zugehörigkeit dieses angeblich neuen Körpers zur Terpenreihe wird nicht der mindeste Beweis beigebracht, auch seine Zusammensetzung betrachtet der Autor noch als unsicher — will Hesse aus dem Geraniumöl von der Insel Réunion durch die üblichen Reinigungsmethoden (Verseifen, Verestern, wieder Verseifen und Destilliren) in reinem Zustande gewonnen haben und bezeichnet ihn mit dem Namen *Reuniol*.

Wir sind seit längerer Zeit mit eingehenden, aber noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen der genannten Produkte beschäftigt. Wir theilen bereits jetzt soviel von unseren Ergebnissen mit als nöthig erscheint, um einige unrichtige Litteraturangaben, die nur Verwirrung anrichten können, bei Zeiten zurückzuweisen, ehe sie ihren Weg in die chemischen Lehr- und Handbücher finden.

---

[1]) Vergl. D.R.P. Nr. 80 007.
[2]) Dies. Journ. [2] 1894, **49**, 185.
[3]) Ann. Chem. 1871, **157**, 232.
[4]) Dies. Journ. [2] 1893, **48**, 293.
[5]) Das. 1894, **50**, 472.

Zur Untersuchung dienten uns folgende Präparate:

1. Deutsches Rosenöl der Firma Schimmel und Co. (Leipzig);
2. Türkisches Rosenöl, ordinäre Handelswaare;
3. Rhodinol der Société Chimique des Usines du Rhône (Lyon);
4. Geraniol der Firma Schimmel und Co. (Leipzig);
5. Reuniol der Firma Heine und Co. (Leipzig);
6. Geraniumöl von der Insel Réunion der Firma Robert Frères, Tombarel Frères Successeurs (Grasse).

Wir haben zunächst festgestellt, dass Rhodinol und Geraniol sich nicht nur mit einbasischen Säuren zu neutralen, sondern auch leicht mit zweibasischen Säuren zu sauren Estern vereinigen lassen. Zu weiterer Untersuchung lädt besonders die bereits bei Wasserbadtemperatur aus den Componenten erhältliche Phtalestersäure von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_{17}O.CO.C_6H_4.COOH$$

ein. Doch wurde auch die entsprechende Camphersäureverbindung analysirt.

1. 0,1350 Grm., auf dem Wasserbade getrockn., gaben 0,3532 Grm. CO_2.
2. 0,1364 Grm. ebenso gaben 0,3536 Grm. CO_2 und 0,1185 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{32}O_4 = 336,3$:	Gefunden: 1.	2.
C	71,19	71,36	70,70 %
H	9,41	—	9,67 „.

Die Existenz dieser Verbindung erschien uns wichtig für die Beurtheilung des Reuniols. Das Verfahren von Hesse zur Reuniolgewinnung unterscheidet sich nämlich von demjenigen zur Rhodinoldarstellung von Monnet und Barbier — abgesehen von der Verwendung einer billigeren Marke Geraniumöl — lediglich dadurch, dass das Produkt, statt durch den Essigsäureester, durch den Camphersäureester gereinigt wird. Da das Rhodinol nun unter den von Hesse angegebenen Bedingungen einen Camphersäureester gab, so konnte Reuniol kaum etwas anderes sein als ein — in Folge der Anwendung eines minderwerthigen Ausgangsmaterials vielleicht etwas weniger reines — Rhodinol.

Dieser Schluss wurde durch die Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Präparate

vollkommen bestätigt. Abgesehen von einem niedrig siedenden, wässrigen Vorlauf, der nur beim Reuniol beobachtet wurde, zeigten Rhodinol und Reuniol, aus dem gleichen Kölbchen fractionirt, am selben Thermometer genau den gleichen Siedepunkt, in demselben Pyknometer bei gleicher Temperatur gewogen genau das gleiche specifische Gewicht. Beide lieferten nur bei sorgfältigem Arbeiten unter Ausschluss von Wasser die von Jakobsen beschriebene sehr zersetzliche Chlorcalciumverbindung; beide gaben bei der Oxydation Citral; beide zersetzten sich mit Phenylisocyanat unter Bildung von Diphenylharnstoff.[1])

Es ist uns nun aber ferner gelungen, Derivate des Rhodinols darzustellen, welche sich durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit auszeichnen und sich daher zur raschen und sicheren Identificirung dieses Alkohols ganz besonders eignen. Diese Körper gehören zur Klasse der Urethane.

Das Diphenylurethan des Rhodinols,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.CO.OC_{10}H_{17},$$

schmilzt bei 83°—84° und bildet, aus 80procent. Weingeist krystallisirt, lange, seidenglänzende, sich leicht verfilzende Nadeln.

0,1418 Grm., exsiccatortrocken, gaben 0,4145 Grm. CO_2 und 0,0998 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{27}NO_2$ = 348,2:	Gefunden:
C	79,05	79,73 %
H	7,75	7,84 „

Wir haben diese Verbindung aus Rhodinol, Geraniol und Reuniol in reichlicher Ausbeute erhalten. Sogar aus deutschem und türkischem Rosenöl konnte sie direct, ohne vorhergehende Abscheidung des Stearoptens und der honigartig riechenden, hochsiedenden Bestandtheile, in fester Form gewonnen werden und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist den richtigen Schmelzpunkt und die charakteristische Krystallform.

Der Name *Reuniol* ist demnach aus der wissenschaftlichen

---

[1]) Eckart, Arch. Pharm. 1891, **229**, 369.

Litteratur zu streichen. Von den beiden übrigen Namen wählen wir den kürzeren und schlagen vor, für den flüssigen Hauptbestandtheil des Rosenöls, der auch in vielen anderen ätherischen Oelen vorkommt, die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzt und ein Diphenylurethan vom Schmelzp. 84° liefert, den wissenschaftlichen Namen Rhodinol beizubehalten. Es scheint uns die Poleck-Eckart'sche Bezeichnung schon deshalb vor dem allerdings älteren Jakobsen'schen Namen „Geraniol" den Vorzug zu verdienen, weil sie von dem interessantesten der hier in Betracht kommenden ätherischen Oele, dem Rosenöl abgeleitet ist und an andere Vorschläge von Markownikoff (Roseol) und Barbier[1]) (Licarhodol) wenigstens anklingt. Dazu kommt, dass das „Geraniol" Jakobsen's gar nicht vom Geraniumöl, sondern vom Palmarosaöl herstammt und dass Monnet und Barbier, die den in Rede stehenden Alkohol zuerst aus Geraniumöl isolirten, den Namen Rhodinol sofort acceptirt haben.

Als Handelsmarken haben dagegen die Bezeichnungen „Rhodinol" und „Geraniol" beide ihre volle Berechtigung, da diese beiden Rhodinolsorten, von ganz verschiedenen Ausgangsmaterialien stammend, als Geruchsstoffe sehr stark abweichende Eigenschaften zeigen. Wir haben hier ein sehr auffallendes Beispiel für die mehrfach beobachtete Thatsache vor uns, dass ein und dieselbe „chemisch reine", d. h. analysenreine Substanz je nach ihrer Herkunft sehr verschieden bewerthet wird, da Nase und Zunge bereits minimale Beimengungen mit aller Schärfe erkennen, die sich der chemischen Analyse entziehen. Rhodinol aus Rosenöl, Geraniumöl und Palmarosa- oder Citronellöl, diese Produkte stehen zu einander in ganz dem nämlichen Verhältniss wie Alkohol aus Wein, Korn und Kartoffeln oder Rüben.

Welcher Art die in geringer Menge vorhandenen Beimengungen sein mögen, welche den honigartigen Geruch des Rosenöls, den süssen des Handelsrhodinols (aus *Pelargonium odoratissimum*) und den faden des Handelsgeraniols (aus Palmarosa- oder Citronellöl) bedingen, vermögen wir noch nicht anzugeben.

Da von anderer Seite Untersuchungen in ähnlicher Richtung angekündigt worden sind[2]), so bemerken wir ausdrücklich, das wir die Arbeiten über die von uns neu dargestellten Ester, Estersäuren und Urethane des Rhodinols fortsetzen. Auch sind Versuche über die Diphenylurethane anderer Alkohole der Fettreihe und der Terpenreihe im Gange.

Halle a. S., December 1895.

---

[1]) Compt. rend. 1893, **116**, 1200.
[2]) Tiemann, Ber. 1895, **28**, 2133.

Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe;

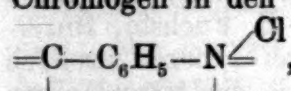
von

W. Vaubel.

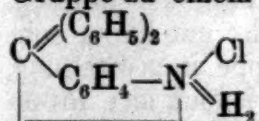
Im Jahrbuche der Chemie für 1894 schliesst Richard Meyer seinen Bericht über meine Abhandlung „Beitrag zur Kenntniss der Triphenylmethanfarbstoffe“[1]) mit den Worten: „Wenn aber der Verfasser aus seinen Beobachtungen weitgehende Schlüsse auf die Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe und ihre Beziehung zu deren Färbung zieht, so sind diesen gegenüber wohl einige Zweifel gerechtfertigt.“

Hinsichtlich der Verwendung meiner Benzolconfiguration zu stereochemischen Darstellung der Rosanilinfarbstoffe nach der von E. und O. Fischer gegebenen Formel kann man vielleicht denken, es wäre etwas verfrüht gewesen. Für mich war eine Hauptveranlassung zur Benutzung derselben die, zu zeigen, dass meine Benzolconfiguration auch hier brauchbar sei. Ausserdem durfte mich wohl das Verhalten des Fuchsins u. s. w. gegen nascirendes Brom zur Annahme der Formel von E. und O. Fischer, bezw. deren Uebertragung auf den Raum berechtigen, und glaube ich darin nicht zu weit gegangen zu sein.

In Betreff der Anordnung der Farbstoffe nach der grösseren oder geringeren Fähigkeit, Brom aufzunehmen, die mit der Reihenfolge der Farben des Sonnenspectrums ziemlich übereinstimmt, erlaube ich mir Folgendes zu bemerken. Das Chromogen in den Triphenylmethanfarbstoffen ist die Gruppe



, welche also eine derartige Wirkung auf die Lichtstrahlen ausübt, dass eine Verbindung durch diese Gruppe zu einem Farbstoff wird. Wir wissen, dass der Körper



ein orangerother Farbstoff von geringem Färbevermögen ist. Zweifellos wird diese Farbe durch Eintritt weiterer Amidogruppen in die Parastellung der anderen Phenylgruppen, je nach der Basicität der ersteren, die durch Alkylirung oder Acetylirung abgeschwächt sein kann, im Sinne der Farbenskala verändert. Diese anderen Amidogruppen absorbiren somit einen weiteren Theil der Lichtstrahlen oder rufen eine geringere Absorption der zuerst aufgenommenen Strahlen hervor; sie verändern also den Gesammteffect, die Farbe. Es ist wohl klar, dass eine alkylirte oder acetylirte NH_2-Gruppe an-

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 351.

dere Strahlen durchlassen, bezw. absorbiren wird, als die Amidogruppe selbst, wenn wir vorerst von jeglicher Bewegung absehen und nur auf die Masse der betreffenden Gruppe Rücksicht nehmen. Jene Alkyl-, bezw. Acetylgruppen wirken aber auch in gleicher Weise und wohl hauptsächlich durch ihre Masse hindernd bei der Bromirung, und dieser Einfluss führt zu in der Zu- oder Abnahme des Effects ähnlichen Ergebnissen, wie gegenüber den Lichtstrahlen, obwohl der Vergleich keine völlig übereinstimmenden Resultate zeitigt. Ich erinnere an die Acetylgruppe, welche, in die Amidogruppe eingeführt, immerhin noch eine Bromirung zulässt, auf den Charakter des NH_2 bezüglich des Einflusses auf die Färbung aber so verändernd wirkt, dass der durch Einführung einer acetylirten Amidogruppe bedingte Farbenwechsel fast kaum bemerkbar ist.

Die Einwirkung einer zweiten Amidogruppe auf die Färbung denke ich mir dadurch zu Stande kommend, dass dieselbe durch das Säureradical der Gruppe $=C-C_6H_5-N\overset{Cl}{=}$ eine Anziehung erleidet. Eine alkylirte Amidogruppe wird eine schwächere Anziehung erleiden, da sie schwächere basische Eigenschaften hat, eine acetylirte eine kaum merkliche, da ja ihre Basicität fast völlig aufgehoben ist. Diese anziehende Wirkung des Säureradicals kann sich äussern in einer die Richtung etwaiger Bewegung ändernden Weise oder in einer directen Annäherung. Sobald die zweite, bezw. dritte Amidogruppe jedoch selbst an ein Säureradical gebunden ist, hört die Anziehung wie bei dem acetylirten NH_2 auf, sie wirken alsdann nicht mehr auf die Farbe, wie z. B. Fuchsin, Bittermandelölgrün u. s. w. in Form ihrer zwei-, bezw. dreifach sauren Salze zeigen. Ebenso verhält sich die tetraalkylirte Halogenammoniumgruppe. Auch in diesem Falle lässt der Vergleich mit der Bromirung sich nicht völlig durchführen, da ja die zwei- und dreifach sauren Salze sehr gut Brom substituiren; ebenso verhält sich eine Amidogruppe in m-Stellung, die den Farbstoffcharakter wenig beeinflusst, jedoch ihre bromsubstituirenden Eigenschaften nicht eingebüsst haben wird.

Mit Vorstehendem glaube ich zur Genüge dargethan zu haben, dass ein Vergleich zwischen Bromirbarkeit und Färbung, abgesehen von einigen Einschränkungen, doch nicht so unverständlich oder zwecklos ist, wobei ich zugeben will, dass erst obige Ausführungen zu einer besseren Klarlegung der Verhältnisse geführt haben mögen. Ich vermied eine solche ausführliche Darstellung in der früheren Arbeit, um nicht allzuweit gehender Speculationen bezichtigt werden zu können.

Ueber das Phrenosin, ein unmittelbares Educt aus dem Gehirn und die Produkte einer Chemolyse mit Salpetersäure;

von

J. L. W. Thudichum.

1. Vorläufige Bemerkungen über die Literatur des Gegenstandes.

Da in dem gegenwärtigen Aufsatz Beziehungen auf mehrere frühere Autoren und Untersuchungen genommen werden mussten, um meine Bemerkungen zusammenhängend und allgemein verständlich zu machen, könnten manche Leser erwarten, dass ich dieselben alle ausführlich citirte. Ich habe dies jedoch vermieden, hauptsächlich weil ich die ganze Literatur der cerebralen Chemie erschöpfend in meiner „Geschichte der chemischen Forschungen über das Gehirn“ 1874 analysirt und dargestellt habe; die späteren Kundgebungen sind in meiner Abhandlung in „Annals of chemical Medicine“ 1, (1879) 254 unter dem Titel „Bemerkungen und Experimente über die angebliche Existenz eines Protagon genannten Körpers im Gehirn“ besprochen, und diese Betrachtungen sind in meinen „Grundzügen der anatomischen und klinischen Chemie“, Berlin 1886 S. 203, erweitert und bestätigt worden. Von besonderer Bedeutung für die Zwecke der gegenwärtigen Abhandlung ist jedoch ein Aufsatz „Ueber das Phrenosin, ein neues stickstoffhaltiges phosphorfreies Educt des Gehirns“, welcher in dies. Journ. [2] **25**, (1881) 19, erschienen ist; demselben war ein zweiter Aufsatz (das. S. 39) beigefügt, unter dem Titel: „Bemerkungen zu der Abhandlung: „Ueber einige neue Gehirnstoffe“ von Eugen Parcus, einer unter Leitung des Herrn Drechsel, Professor der physiologischen Chemie an dem physiologischen Institut der Universität Leipzig, ausgearbeiteten und in dies. Journ. [2] **24**, (1881) 310, abgedruckten Inaugural-Dissertation. In einer Fussnote zu diesen Bemerkungen habe ich eine vollständige Liste meiner Veröffentlichungen über Gehirn-Educte bis auf 1881 gegeben. Die folgenden Abschnitte führen die Discussion, welche damals stattfand, in gewissem Sinn weiter, nehmen aber in specielle Betrachtung eine aus dem physiologischen Institut der Universität Berlin her-

vorgegangene Untersuchung, die den Titel: „Ueber einige Bestandtheile des Nervenmarks“ führt, zu Verfassern Hrn. A. Kossel, Professor der physiologischen Chemie am besagten Institut, und Hrn. F. Freitag hat, und in der Zeitschr. f. physiol. Chemie 17, (1893) 431 u. f. abgedruckt ist. Die vorstehenden Erläuterungen werden es jedem Leser, welcher ursprüngliche literarische Quellen benutzen will, ermöglichen, dieselben und die Namen ihrer Verfasser aufzufinden. Es wäre um so mehr zu wünschen, dass dies geschähe, als die Darstellungen früherer Untersuchungen, welche einer Anzahl von kleineren Versuchen vorangesetzt, und in Handbüchern enthalten sind, viele Irrthümer und falsche Darstellungen einschliessen, die den Thatsachen ganz zuwider laufen, wie ich des Näheren an mehreren Stellen des gegenwärtigen Aufsatzes darlegen werde.

2. Erneuerung der Protagon-Hypothese.

Während der letzten dreissig Jahre ist in der Literatur der Hirn-Chemie ein Name nicht selten genannt worden, welcher vielen nicht näher unterrichteten Personen unverständlich, ja einigen so mystisch vorkam, dass sie ihn für den eines Thieres hielten. Es war indessen der Name einer Materie, oder eines chemischen Produktes, welches im Laufe der Zeit zu einigen Diskussionen auf dem Gebiete der Physiologie des Nervensystems geführt hat. Für den nicht näher unterrichteten Leser heben wir daher hervor, dass dieses sogenannte Protagon nichts weiter als der feste, weniger lösliche Theil eines alkoholischen Hirnauszugs ist, dessen mehr lösliches Gegentheil theils in der alkoholischen Mutterlauge gelöst geblieben, theils mit Aether aus dem Absatz weggewaschen worden ist. Es ist die von Vauquelin zuerst mit Weingeist ausgezogene weisse Materie, obwohl noch nicht von ihm mit Aether gewaschen; es ist nichts mehr und nichts weniger als das Cerebrot von Couerbe, welches mit Aether gewaschen worden war. Es hatte deshalb keinen Anspruch auf einen neuen Namen, sondern hätte Cerebrot genannt werden sollen; allein der substituirte Name wurde verbreitet. Einige Jahre später wurden die sehr geringfügigen Untersuchungen eines russischen Studirenden die Veranlassung zu einer vollständigen Umkehrung dieser Popularität; die Physiologen betrachteten Protagon als

einen Irrthum, den man aufgeben müsse, und sie entliessen ihn mit derselben Eile, mit welcher sie ihn angenommen hatten.

Der vor wenigen Jahren verstorbene französische Chemiker Frémy stellte ebenfalls eine weisse Materie nach Vauquelin's Beispiel dar, und wusch sie nach Couerbe's Vorgang mit Aether; aber ohne den Theil, welcher in Aether ungelöst bleibt, also das Cerebrot, welches den grössten Theil der aus Alkohol abgesetzten Materie ausmacht, zu untersuchen, richtete er seine Aufmerksamkeit nur auf das Aether-Extract; er concentrirte dieses, bis es einen Absatz zeigte, und wusch dann diesen Absatz mit nur kleinen Aethermengen und untersuchte dann das weisse Produkt, welches diese beschränkten Aethermengen ungelöst lassen. Er machte dabei die nicht unverständliche, aber nichts desto weniger ganz irrige Voraussetzung, dass dieser weisse Absatz aus der Aetherlösung mit der weissen Materie, aus welcher er ausgezogen worden war, identisch sei, prüfte und analysirte ihn auf oberflächliche Weise und nannte ihn cerebrische Säure.

Das Vorstehende hat directe Beziehung auf Protagon insofern, als Frémy's Versuch die Gelegenheit für einen der Haupt-Irrthümer der Anhänger der Protagon-Hypothese geliefert hat, nämlich die Annahme, dass die Hauptmasse der weissen Materie, welche vom Aether nicht aufgelöst wird, mit der relativ geringen Menge von weissem Extract, welches in Aether sich löst, identisch sei; und diese falsche Annahme hat Irrthum in zwei Richtungen ausgebreitet — Cerebrinsäure wurde Protagon genannt, und ihre Eigenschaften wurden als die des Protagons ausgegeben, und auf der anderen Seite wurden dem Protagon gewisse Eigenschaften der Cerebrinsäure beigelegt, z. B. Löslichkeit in Aether, obwohl es thatsächlich keine derartige Löslichkeit besass. Diese bedauerliche Verwirrung wird von einigen Vertheidigern des Protagons unterhalten, obwohl sie während der letzten 20 Jahre mehrfach als vollständig irrig nachgewiesen worden ist.

Einige der neuesten Vertheidiger haben indessen den Irrthum dieses Zusammenwerfens eingesehen, und haben angefangen, sich dieser falschen Lage zu entziehen; aber in diesem Beginnen fallen sie in einen neuen Irrthum; sie geben die Identität der zwei weissen Materien auf, beschreiben aber die

eine, die Cerebrinsäure, als eine Modification der anderen, des Protagons nämlich, und proponiren somit zwei verschiedene Protagone. Aber die chemischen Arbeiten, welche sie unternehmen, werden stets am unlöslichen Theil der weissen Materie ausgeführt; der mehr lösliche Theil, die Cerebrinsäure Frémy's, wird bei diesen Forschungen vernachlässigt.

Der erste Versuch zur Wiederbelebung der Protagon-Hypothese nach dem oben erwähnten Verlassen war nur eine Wiederholung bekannter Processe und Resultate, ohne den geringsten Fortschritt; die Untersucher bearbeiteten nur eine Art dieses sehr unmittelbaren Princips, und wiesen die Existenz zweier Protagone (in dem in Aether unlöslichen Antheil der weissen Materie), welche aus dem Nichtübereinstimmen der Resultate der Analysen hätte gefolgert werden können, ab; sie behaupteten geradezu, ein Produkt mit mehr als einem Procent Phosphor sei „unrein". Aber nachdem die Frage ein wenig vor der Royal Society in London und anderwärts besprochen worden war, und nachdem ich meine „Experimental-Kritik" des Gegenstandes veröffentlicht hatte, fanden die Protagonisten, dass es dennoch zwei Arten von Protagon gebe, ein reines und ein specifisch unreines. Sie beschrieben keine Mittel, vermöge deren man das eine von dem anderen unterscheiden oder trennen könnte. Aber aus dem sog. unreinen Protagon zogen sie Thudichum's Phrenosin aus, gaben ihm einen falschen Namen, und behaupteten, was jedes Experiment als unbegründet erweist, dass das, was sie jetzt „reines Protagon" zu nennen beliebten, nichts von ihrem vermeintlichen Cerebrin liefere.

Dessen ungeachtet haben die meisten Wiederbeleber der Protagon-Hypothese stets eine Substanz, welche sie Cerebrin nannten, und welche stets eine Mischung hauptsächlich aus Phrenosin, Kerasin und Sphingomyelin gewesen ist, aus ihrem Protagon erhalten; dieses ihr Produkt fiel daher stets unter die Rubrik ihres unreinen Protagons. Diese hier angedeutete Verwirrung herrscht noch in einigen der jüngsten Veröffentlichungen.

Nach den Beschreibungen aller Anhänger, welche die Hypothese je gehabt hat, ging das Protagon in kochendem Aether stets zu Grunde; sie kochten es mit Aether unablässig

während Perioden bis zu 24 Stunden, machten aber keine Mittheilungen über die angeblichen Zersetzungen, welche sie in Aussicht gestellt hatten. Gegen die Angabe, betreffend die Zersetzung des Protagons durch kochenden Aether, legten Andere practischen Protest ein, indem sie Protagon, oder was sie dafür nahmen, in Aether auflösten, darin kochten und daraus umkrystallisirten. Allein da sie nun, ohne bestimmte Absichten, fortfuhren, das Protagon in Aether zu kochen und die erhaltenen Absätze auf Phosphor zu analysiren, fanden sie, dass dieses Element in jeder Fraction an Menge abnahm, in der letzten bis auf 0,6% fiel. Obwohl sie nun das Umkrystallisiren aus Aether als dem Protagon unschädlich hingenommen hatten, versuchten sie doch, das Sinken des Phosphors in dem ausgezogenen Theil durch die ganz irrige Annahme einer Zersetzung zu erklären. Die Zunahme des Phosphors in dem Rückstand wurde nicht beachtet, und die Thatsache, dass sie kein Produkt mit weniger als 0,6% P erhielten, wurde ebenfalls durch ihren Scharfsinn unerklärt gelassen.

Ich habe Behauptungen und Resultate dieser Richtung in meiner Experimental-Kritik der Protagon-Hypothese einer näheren Betrachtung unterzogen. Die aus derselben abgeleiteten Schlüsse sind alle unbeantwortet geblieben, und bestehen in ihrer ganzen Ausdehnung; sie sind sogar von späteren Untersuchern stillschweigend angenommen worden. Diese beschränken sich jetzt alle auf das in Aether unlösliche Protagon.

Nur Kossel und Freytag meinten (i. J. 1893), Modificationen des Protagons könnten existiren; an der einen, in Aether unlöslischen Form, führen sie ihre weiteren chemischen Operationen aus, die andere ist für sie löslich in heissem Aether, und wird jetzt ebenso wenig durch Kochen mit Aether zerstört, als die darin unlösliche. Die lösliche Modification halten sie für identisch mit Frémy's Cerebrinsäure; aber anstatt nun Vauquelin's weisse Materie als eine Mischung ihrer beiden Modificationen des Protagons mit einigen anderen Materien (nämlich den in Aether löslichsten, Kephalin, Cholesterin etc.) hinzustellen, erklären sie Vauquelin's weisse Materie ganz irrthümlich für identisch mit Frémy's Cerebrinsäure. Dieser Umstand zeigt abermals die Verwirrung. in welche die Protagonisten alle zusammen durch ihren vollstän-

digen Mangel an festen Definitionen getrieben werden; es lässt sich das gar nicht anders als durch Mangel an Kenntniss des Gegenstandes sowohl, als seiner Literatur erklären. Sie benutzen die veränderlichen und contrastirenden Löslichkeiten der zwei angeblichen Modificationen weder für ihre Darstellung, noch für ihre praktische Arbeit. Das lösliche Protagon bleibt unbearbeitet, und die beschriebenen Experimente sind alle an grossen Massen der weissen Materie ausgeführt, welche, obwohl durch Aether gereinigt, oder damit extrahirt, doch niemals darin aufgelöst gewesen ist. Denn ich habe in einer erschöpfenden Untersuchung bewiesen, dass sie ganz unlöslich in Aether ist, wie lange immer man auch dieses Lösungsmittel auf sie einwirken lässt.[1])

Das Extract, welches Aether aus der weissen Materie auszieht, welche durch heissen Alkohol aus dem Hirn ausgezogen und beim Abkühlen abgesetzt worden ist, ist eine Mischung einer Anzahl reiner Substanzen; die phosphorhaltigen Kephaline und ihre Verwandten sind die löslichsten unter denselben und lassen sich leicht durch wenig Aether entfernen; mit denselben löst sich beinahe alles Cholesterin; es bleibt nur eine einfachere Mischung zurück, welche durch essigsaures Blei in zwei Gruppen zerlegt wird; eine Gruppe von Körpern verbindet sich mit Bleioxyd, die Acidite oder Cerebrinacide; eine andere verbindet sich nicht mit Blei, die Basite oder neutralen Materien, die Cerebroside und Cerebrolipotide. Von den gegenwärtigen Phosphatiden verbinden sich einige mit Blei, andere nicht; andere verbinden sich mit Platinchlorid, andere mit Cadmiumchlorid; weder Cerebroside noch Cerebrinacide sind in grossen Mengen vorhanden, aber Amidolipotide oder stickhoffhaltige Fette sind in beträchtlichen Mengen gegenwärtig. Alle diese Substanzen werden durch gewisse Associationen in Lösungsmitteln löslicher und einige werden viel weniger löslich in denselben Lösungsmitteln, nachdem sie einmal isolirt sind, andere werden ganz unlöslich; so die, Cerebrinsäure Frémy's genannte Mischung, welche, nachdem sie mit wenig Aether behandelt worden ist, sich nie wieder ganz in Aether auflöst.

---

[1]) „Grundzüge der anatom. u. klin. Chemie." Berlin 1886, S. 212.

3. Darlegung specieller Thatsachen, welche beweisen, dass die Protagon genannte Materie kein unmittelbares Educt, sondern eine Mischung von mehreren unmittelbaren Educten ist.

Protagon verdankte einen grossen Theil des Ansehens, welches es bei seinem ersten Erscheinen erhielt, den mühsamen und kostspieligen Vorbereitungen, welchen die Hirnsubstanz vor dem Ausziehen mit Weingeist unterworfen wurde. So sollte das Hirn des Ochsen, wenigstens theilweise, durch Ausspritzen des Schädels mit Wasser durch die Carotiden gewaschen werden. Die isolirte, zerschnittene oder vermittelst der Hände zerkleinerte Hirnsubstanz sollte dann mit Aether behandelt werden; dieses Ausziehen mit Aether, welches auch Entwässern genannt wird, wurde auf 5 Monate ausgedehnt. Jedoch schützte der Aether die Hirnsubstanz nicht vor Zersetzung wie Liebreich fand, und er tröstete sich mit dem Glauben, dass ein gewisser unbestimmter Betrag von Zersetzung der Operation förderlich sei, weil die dabei gebildeten Fettsäuren das Protagon aufzulösen behülflich seien. Wir selbst sind der Ansicht, dass, wenn überhaupt Zersetzung statt gefunden hätte, das Präparat für chemische Bearbeitung unbrauchbar geworden wäre. Allein diese angenommene Zersetzung entbehrt jeden Beweises. Bewiesen aber ist, dass diese Aetherprocesse ganz nutzlos sind, denn sie entfernen nur wenig Cholesterin, und kaum ein Wenig der Phosphatide, da dieselben in dem in Wasser geschwollenen, hydratirten Zustande in Aether ganz unlöslich sind, von demselben nicht nur nicht entwässert, sondern nicht einmal benetzt werden. Alle diese Präliminarien sind verlassen worden, seit bewiesen ist, dass man das Hirn am besten im Vacuum bei gelinder Wärme entwässert, und dass der trockne Rückstand an Alkohol dieselben Substanzen wie die in Alkohol entwässerte und fein zerriebene Hirnmasse abgiebt.

Einer der hauptsächlichen Irrthümer der Protagonisten war die Annahme, dass das Protagon in Weingeist beim Erhitzen über 45° sich zersetze. Ich habe schon vor Jahren nachgewiesen, dass das Phänomen, auf welches diese irrige Annahme gegründet war, in der Dehydratation von Phosphatiden

besteht, welche dadurch in Weingeist beim Kochen unlöslich werden, und indem sie schmelzen, mechanisch viele andere Materien einschliessen. Ganz trocknes Protagon, d. h. weisse, mit Aether erschöpfte Materie schmilzt beim Erwärmen mit absolutem Alkohol im Wasserbad zu einem langsam fliessenden Teig, und giebt nur geringe Mengen Substanz selbst bei langem Kochen an Alkohol ab. Man kann diese Entwässerung der betreffenden Phosphatide an jedem derselben einzeln im reinen Zustande nachweisen, und ebenso dass sie nach genügender Behandlung mit Wasser in der Wärme ihre Löslichkeit in kochendem Alkohol und alle anderen Eigenschaften wieder erlangen. Dieses unlösliche Produkt der Entwässerung der Phosphatide, welches sich viel leichter in Gegenwart von Alkalien und Erdsalzen bildet, war von Couerbe Stearokonot, zu deutsch Fettpulver genannt worden, weil es beim Trocknen eine staubige Materie bildet. Ich habe gezeigt, dass durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure, welche die Entfernung der Alkalien und Erden bewirkt, die Rückkehr zum hydratirten und gequollenen Zustand angebahnt und befördert wird.

Nachdem dieser Irrthum der angeblichen Zersetzung des Protagons durch kochenden Weingeist aus dem Wege geräumt war, entdeckten die Erneuerer der Protagon-Hypothese, dass ihre Substanz durch Kochen mit Aether zersetzt werde. Einige hatten zwar Protagon aus Aether „umkrystallisirt", wie sie es nannten, ihr Produkt ganz normal befunden und nicht beanstandet; aber ungeachtet dieses Erfolges fuhren sie fort, das Protagon während langer Perioden bis zu 24 Stunden mit Aether zu kochen, und erhielten Materien, soweit ich die Berichte verstehe, Absätze aus Aether beim Abkühlen, in welchen sich der Phosphor allmählich bis auf 0,6% verminderte; das Steigen des Phosphors in dem ungelösten Theil wurde analytisch nicht erforscht. Der ganze Process beweist nur, dass der heisse Aether mehr stickstoffhaltige phosphorfreie, als phosphorhaltige Substanz aus der Mischung, Protagon genannt, auszieht, und zwar in jeder Stunde und jedem Auszug ein anderes Verhältniss. Allein die Autoren dieses durch seine Erklärung sonderbaren Experimentes behaupteten, es beweise, dass Protagon durch Kochen mit Aether zersetzt werde; sie waren durch die üble Erfahrung, welche sie durch

ihre Hypothese über die zersetzende Kraft des heissen Alkohols gemacht hatten, nicht gewitzigt worden. Sie erhielten kein einziges Produkt dieses Processes im Zustand annähernder Isolirung, keins wurde analysirt. Das Experiment war auch ohne angegebenen oder wahrnehmbaren Zweck. Auch dieser Irrthum, die Zersetzung des Protagons durch kochenden Aether betreffend, ist von den jüngsten Anhängern bereits aufgegeben worden. Es war eine pure Erfindung; kein Educt aus dem Hirn wird durch kochenden Aether zersetzt.

Die Protagonisten waren so erfüllt mit eingebildeter Furcht vor Zersetzung ihres Materials, dass sie überall Zersetzung witterten. Einer derselben erklärte, dass die erste Mutterlauge des Protagons nichts als Zersetzungsprodukte enthalte, und goss sie weg, ohne irgend einen Versuch zu machen, einige der darin enthaltenen zahlreichen unmittelbaren Principien zu isoliren. Die Schwierigkeit, aus einer solchen Mischung ein reines Produkt, und zwar nur eines, nämlich das Protagon, zu gewinnen, schreckte ihn nicht ab. Er ignorirte die klarsten Beweise dass diese Mutterlauge mit Immediatkörpern gesättigt ist, namentlich Lecithin, Paramyelin, Myelin, Amidomyelin, Kephalin, Kephaloïdin und verwandte Körper enthält; sie enthält Cerebroside, Cerebrinacide in kleinen Mengen, dagegen sind Amidolipotide in grösserer Menge gegenwärtig, und relativ leicht zu isoliren. Dieser Forscher begnügt sich, in der Dämmerung zu verharren, in welcher er seine Arbeit begonnen hatte. Sogar Bleizucker und Barytwasser waren für ihn gefährliche Reagentien, ohne dass er die Gefahr begründet hätte. Nachdem ich die Grundlosigkeit aller seiner Angaben nachgewiesen hatte, hat Discussion und Arbeit aufgehört.

Die Protagonisten kannten ihre Substanz so wenig, dass sie den in Aether löslichen Theil mit dem darin unlöslichen für einerlei hielten, und gaben eine so verwirrte Darstellung ihrer Experimente, dass niemand, der über den Gegenstand nicht unabhängige, selbsterworbene Kenntnisse besass, sich aus dieser Dunkelheit herausfinden konnte. Ueber den in Aether löslichen Theil, Frémy's Cerebrinsäure, haben sie bis heute keinerlei Kenntnisse. Von dem unlöslichen Theil, ihrem Protagon, wissen sie nur, dass es zwei Cerebroside liefert, aber über diese selbst haben sie wiederum keine Information.

Die im Vorstehenden beschriebenen, bereits durch die Kritik ganz beseitigten Irrthümer, hätten alle leicht vermieden werden können. Allein die folgenden mehr complicirten Irrthümer erfordern mehr Methode zu ihrer Vermeidung sowohl als zu ihrer Darlegung, obwohl auch sie alle nur durch die Vernachlässigung elementarer Vorsichtsmassregeln möglich geworden sind. Eine derartige Vernachlässigung war die des Gesetzes von Chevreul, wonach keine Materie für einheitlich gelten kann, welche nicht in allen, wie auch immer erhaltenen Fractionen, seien sie nun durch Lösungsmittel, Fällungsmittel oder fractionirte Absetzung aus Lösungen erhalten, dieselbe Zusammensetzung und Eigeschaften hat. Nun wird durch fractionirte Lösung mit Weingeist verschiedener Temperaturen, und durch Absetzen aus demselben bei verschiedenen Wärmegraden, aus Protogon niemals ein Produkt von derselben Elementarzusammensetzung wie das Protagon, und überhaupt nie ein Produkt von unveränderlicher Zusammensetzung, ja nicht einmal mit unveränderlichem Gehalt an Phosphor erhalten. Wenn man ein Präparat von Protagon in 20 Fractionen zertheilt, so erhält man in jeder einen andern Betrag an Phosphor, und dessen Menge wechselt zwischen 0,108 % als Minimum und 2,91 % als Maximum. Diese Elementarprobe wird von allen Protagonisten vermieden, und man kann sagen, dass sie durch diese Unterlassung den Urtheilsspruch gegen sich selbst contumaciter ergehen lassen.

Ein fernerer Beweis gegen die Einheit des Protagons ist der folgende.

Wenn man weisse Materie nach Erschöpfung mit Aether in Alkohol löst und daraus absetzen lässt, so werden Mutterlaugen erhalten, welche Kerasin, das zweite Cerebrosid und Sphingomyelin, das hauptsächliche Phosphatid der Mischung, (N : P = 2 : 1) enthalten. Setzt man zu diesen Mutterlaugen Chlorkadmium so lange zu, als ein Niederschlag erfolgt, und filtrirt das Sphingomyelin-Dikadmiumchlorid schnell ab, so wird das Filtrat bald trüb, und setzt Wolken von Kerasin ab, welche als gelatinöse Masse zu Boden sinken. Aus der Mutterlauge fällt nach weiterer Concentration Platinchlorid und Salzsäure

eine Verbindung dieser Reagentien mit Assurin, ein Phosphatid, in welchem N : P = 2 : 2.

Die einfache Auflösung in Alkohol und das Wiederabsetzen daraus bei bestimmten Wärmegraden, z. B. 35° oder 28°, ermöglicht es, kleine Mengen von Phrenosin oder Kerasin in reinem Zustand zu erhalten; Sphingomyelin wird jedoch auf diese Weise nicht rein erhalten, sondern bedarf anderer Reagentien, z. B. des Platinchlorids.

Kochender Aether, in einem auf allen Seiten geschlossenem Apparat, so eingerichtet, dass der mit dem Protagon in Berührung befindliche Aether wirklich kocht, während er filtrirt, zieht die stickstoffhaltigen, phosphorfreien Amidolipotide, z. B. Krinosin und Istarin aus. Dieselben sind ganz unlöslich in kaltem Aether, und werden nur auf die eben beschriebene Art erhalten.

Die Mengen aller dieser Materien stehen in keinem stöchiometrischen Verhältniss zu einander, oder zu dem ursprünglichen Protagon, was doch der Fall sein müsste, wenn sie Zersetzungsprodukte wären.

Fügt man der Alkohollösung des Protagons gleich anfangs Fällungsmittel zu, so wird die Zahl der unterscheidbaren Materien sogleich grösser und deutlicher. Der einfache Zusatz von Platinchlorid zu einer heissen Lösung von weisser Materie oder Protagon fällt sogleich eine Chlorplatinverbindung, welche in kochendem Alkohol unlöslich ist, und Apomyelin oder Sphingomyelin oder nur das letztere enthält.

Vorsichtiger Zusatz von heisser, alkoholischer Lösung von Bleizucker fällt Myelin als Bleiverbindung, in welcher das Blei 2 Atome Wasserstoff vertritt; das Myelin ist daher eine zweibasische Säure. Die Verbindung ist in Aether und Alkohol selbst beim Kochen unlöslich.

Bleizucker in grösserer Menge, mit etwas Ammoniak versetzt, fällt nicht nur Myelin, Cerebrinacide und Cerebrosulphatide, sondern auch eine Portion der Cerebroside; die Verbindungen der letzteren sind aber weder fest, noch soweit bekannt, gut abgerundet.

Man kann das Protagon beinahe vollständig von Phosphatiden befreien, wenn man dieselben mit Chlorkadmium verbindet, die Verbindungen in Aether aufschwemmt und dann

mit Schwefelwasserstoff behandelt; die gelbe Schwefelkadmium-Verbindung der Phosphatide ist in Aether leicht löslich und wird damit aus der Masse ausgezogen. Ein anderes Mittel zur Isolirung einzelner Bestandtheile ist Benzol, kalt, kochend oder bei bestimmten Wärmegraden.

Baryt fällt sogleich, ohne Aufenthalt, Zersetzung oder Chemolyse, Phosphatide und Cerebrinacide, welchen etwas Cerebrosid anhängt. Alle Körper werden aus dem Barytniederschlag unverändert erhalten, gerade wie aus dem Bleiniederschlag. Die von den Protagonisten angegebene Zersetzung ist daher in Wirklichkeit nicht vorhanden.

Protagon enthält stets eine gewisse Menge Erd- und Alkali-Salze, welche mit Mineralsäure ausgezogen werden müssen. Da die Protagonisten diesen Reinigungsprocess versäumten, so waren ihre Produkte schon aus diesem Grunde alle unvollendet, sowohl was Reaction als Zusammensetzung betrifft.

Durch fractionirte Auflösung namentlich, und nachherige fractionirte Absetzung in und aus Alkohol, kann zweifellos eine grössere Anzahl von unmittelbaren Educten nachgewiesen werden. So sind die grossen, nach der Isolirung in Aether unlöslichen, rhombischen Krystalle, welche ich (Ann. d. chem. Med. 1, 257) beschrieben habe, noch nicht untersucht.

Das Aussehen des aus Alkohol abgesetzten Protagons unter dem Mikroskop lässt sogleich erkennen, dass es aus mehreren Stoffen von sehr verschiedener Gestalt besteht. Phrenosin bildet weisse, opake Rosetten, Kerasin verzweigte Massen wie Blumenkohl, die etwas gefärbt und gelatinös sind, während Phrenosin kreideartig erscheint; die Cerebrinsäure bildet undurchscheinende Kugeln von concentrisch angeordneten Nadeln; Myelin bildet gelbliche Ballen, mit concentrischen Lagen; das Krinosin bildet die langen, gewundenen, bläulich, irisirenden Fäden, die sehr leicht zu erkennen sind. Sphärocerebrin wird in der Mischung leicht an dem fächer- und keilförmigen Bruch seiner runden Kugeln erkannt; diese Bruchlinien sind an den unverletzten Kugeln sichtbar. Da sich die Absätze bei Temperaturen bilden, welche z. Thl. weit auseinander liegen, so erhält man die Produkte bei langsamem Abkühlen in horizon-

talen Lagen, dem blosen Auge erkennbar und für das Isoliren sehr nützlich.

Alle aus dem Protagon ausziehbare Körper haben Eigenschaften, welche beweisen, dass sie unverbunden waren. Die Cerebroside und wenigstens eins der Cerebrinacide sind neutrale Glukoside; die Phosphatide sind theilweise Alkaloïde, wie das Sphingomyelin, welches 2 Atome Stickstoff enthält, dadurch doppelt polarisch wird, und 2 Mol. Cadmiumchlorid bindet, theilweise Säuren, wie das Myelin, welches zweibasisch ist. Die Amidolipotide sind ganz neutral, und bis jetzt noch nicht mit irgend einem Reagens verbunden worden.

Diese Körper sind alle sehr feste Verbindungen, und schwer zu zersetzen, auf eine Weise, dass man verständliche Resultate erhält. Durch solche Versuche an isolirten Educten überzeugt sich der Adept, dass die dauernde Furcht der Protagonisten vor Zersetzung unbegründet, und nur ein unwillkührliches Resultat des Umstandes ist, dass sie mit demselben nicht in logischer Weise umzugehen verstehen.

Alle Protagonisten haben versprochen, Mittheilungen über Produkte der geregelten chemischen Zersetzung, Chemolyse, des Protagons zu machen, aber keiner hat dergleichen gemacht. Sie sind alle gerade auf die Extraction des Phrenosins und Kerasins losgesteuert, und haben alle die Phosphatide vollständig vernachlässigt; keiner hat auch nur versucht, die phosphorhaltigen Radicale aus Protagon auszuziehen. Diese Radicale zerstören die Hypothese von der Einheit des Protagons noch mehr als die anderen Bestandtheile. Wenigstens vier Phosphatide tragen zur Totalität des Phosphors in dem Protagon bei, und doch geben sie ihm in der Formel nur ein 1 Atom Phosphor; es ist deshalb ganz natürlich, dass durch einfache Fractionirung in Alkohol 20 Combinationen, alle mit verschiedener Menge Phosphor erhalten werden, und unzähliche erhalten werden können.

Die Protagonisten reden stets vom Krystallisiren und Umkrystallisiren des Protagons aus Alkohol wie aus Aether; das sind indessen nur unbegründete Ausdrücke zu Gunsten ihrer Hypothese; definirbare Krystalle kann man im Protagon nicht nachweisen; man kann die Masse höchstens undeutlich krystallinisch nennen. Selbst Körper, welche im isolirten Zu-

stand schön, obwohl nur in mikroskopischer Grösse, krystallisiren, erscheinen in der Mischung amorph; alle Körper aber, welche in der Masse nur krystallinische Aggregate bilden, werden für sich mit zunehmender Reinheit mehr und mehr charakteristisch.

Als Theile einer physiologisch chemischen Untersuchung des Gehirns sind die Operationen der Protagonisten vollständig unbrauchbar. Ich habe bereits gezeigt, dass sie die erste grosse, alkoholische Mutterlauge des ersten Gehirnauszugs nicht nur unbehandelt liessen, sondern in Worten als zersetzt verurtheilten, und doch enthält diese Lösung mehr als die Hälfte aller Materien, welche Alkohol überhaupt aus dem Gehirn auszieht. Die Aetherbehandlung des Gehirns sollte nicht im Stande sein, Zersetzung eines Theils des Protagons zu verhüten, sie sollte aber durch Bildung von Fettsäuren die Löslichkeit des anderen Theils befördern; die Protagonisten vernachlässigten das ganze Aetherextract, ausgenommen nur den kleineren Theil desselben, welcher Frémy's Cerebrinsäure oder ihrem in Aether löslichen Protagon entspricht, sie haben alle Bestandtheile des Protagons vernachlässigt, ausser was sie Cerebrin zu nennen belieben, was aber mit dem von ihnen anerkannten Cerebrin Müller's nichts gemein hat und nur aus Phrenosin und Kerasin besteht; sie haben nicht untersucht, was der Hirnbrei zurückhält, wenn er nicht mit Weingeist über 45° erhitzt wird, und was er an kochenden Alkohol allein abgiebt; sie haben den Rückstand des Breis selbst nicht erforscht und folglich seine merkwürdigen Besonderheiten nicht ermittelt.

Auf der anderen Seite haben die späteren Protagonisten, offenbar als Wirkung unserer Kritik, einige Theile ihrer früheren, für unumgänglich erklärten Manipulationen, wie das Durchspritzen des Gehirns im Schädel mit Wasser, die Behandlung des Hirnbreis mit Aether, die Beschränkung der Temperatur des Alkohols beim Ausziehen auf 45° verlassen; sie behaupten nicht mehr, dass Kochen mit Aether diese Substanz oder irgend eine Substanz zersetze; um die Isolirung des Phrenosins zu erklären, sind einige darauf verfallen, die Existenz verschiedener Formen des Protagons anzunehmen, deren eine das Phrenosin als Unreinigkeit enthalten sollte, andere wollten

es durch Chemolyse geschaffen haben. Allein es ist von Protagon kaum noch etwas übrig. Alle diese Rückzüge beweisen, dass die neuern Stützen der Theorie die Lehre von der chemischen Zusammensetzung des Gehirns nicht nur nicht befördert, sondern ohne Zweifel nur ihre Fortschritte aufgehalten haben, und noch aufhalten. Die Folgen dieses Mangels an Methode wird der Leser an der Untersuchung über die Chemolyse des Phrenosins durch Salpetersäure beurtheilen können, mit welcher sich das physiologische Institut zu Berlin an der Discussion betheiligt hat.

4. Verschiedene Elementar-Analysen und die daraus hervorgehende Belehrung über Phosphor, Schwefel und Stickstoff der Educte.

Die Bestimmungen des Phosphors in den verschiedenen als Protagon reklamirten Körpern haben Resultate ergeben, welche schon durch ihre Verschiedenheit zu merkwürdigen Schlüssen führen. Frémy hatte in seiner sogenannten Säure 0,9% P gefunden; R. D. Thomson 0,46% in Säure, welche er nach Frémy's Vorschrift dargestellt hatte, d. h. also gerade die Hälfte von Frémy's Menge; Gobley hatte in der weissen Materie aus Eiern, welche mit der aus Hirn von Vauquelin, Couerbe und Frémy dargestellten identisch sein sollte, sich wenigstens gerade so verhielt, 0,43% P nachgewiesen. Von Babo hatte als das Mittel von fünf Analysen der Cerebrinsäure 0,52% P gefunden. Liebreich hatte 1,5% und 1,1% in seinen Produkten vom Menschen, resp. Ochsen gefunden, spätere Untersucher nahmen Liebreich's kleinere Zahl als richtig an, und verwarfen die höhere ohne Angabe von Gründen. Kossel und Freytag indessen finden in Frémy's Cerebrinsäure, aus Aether-Extract bereitet, 1,35% P; in ihrem Protagon indessen, natürlich der in Aether unlöslichen Portion, das nicht fractionirt und dessen Modification nicht definirt ist, 1,05% P. Andere Protagone, sogenannte Modificationen, aber ohne alle Definition, ergaben im Mittel nur 0,97% P.

Nimmt man nun alle Analysen als zuverlässig, und alle Präparate als der Cerebrinsäure Frémy's entsprechend an, so haben wir ein Schwanken des Phosphors zwischen 0,46%

und 1,35%. Die meisten Untersucher stellten nur ein Präparat dar, analysirten nur dies eine Präparat und meist nur für Phosphor. In keinem einzigen Fall wurde das Präparat durch fractionirte Lösung und Fällung, durch Verbindung mit anderen Körpern oder durch Chemolyse auf seine Einheit, sein Atomgewicht und seine Zusammensetzung geprüft. In der That die ganze analytische Arbeit an dieser ganz undefinirten Materie bildet nur eine Reihe qualitativer Reactionen, im Uebrigen ist sie vollständig werthlos, und hat keine einzige Thatsache geliefert, welche in der Zukunft verzeichnet werden wird. Dass sie gegenwärtig so häufig und emsig angeführt wird, zeigt, dass diejenigen, welche sie anführen, Frémy's Schrift nicht gelesen, und seinen Process nicht wiederholt haben, sondern ihre Angaben von früheren Auszügen hernehmen. Frémy's Untersuchung war ein höchst mangelhafter Process, wie schon das Aussehen lehrt, seine Angaben waren höchst schädliche Irrthümer, zunächst weil er eine offenbare Mischung, die er nicht einmal nach dem Gesetz Chevreul's geprüft hatte, für eine einheitliche Substanz hielt; zweitens, weil er diese Mischung aus neutralen und alkaloïdischen Substanzen für eine Säure erklärte, ferner weil die wenigen Analysen, die er machte, mit zu kleinen Mengen Material ausgeführt wurden[1]) und viertens weil seine Angaben über Oleophosphorsäure beinahe nur aus seiner Einbildung entsprungenen Fabeln bestehen.

Die in Aether unlösliche weisse Materie, welche anfangs allein Protagon genannt worden war, ist mit noch grösseren Selbsttäuschungen verbunden proklamirt worden, als der aus ihr dargestellte und Cerebrinsäure genannte Auszug. Auch auf sie ist das Chevreul'sche Gesetz von niemand als von mir angewandt worden, und dies hat sich als getreue Richtschnur erwiesen. Jeder kann durch fractionirte Lösung in Alkohol und Fällung daraus durch Abkühlen Produkte, also Protagone erhalten, welche irgend einen Betrag von Phosphor zwischen 0,108% und 2,91% enthalten. Aber diese leichte und sichere Probe vermeiden die Protagonisten absolut, und zeigen dadurch,

---

[1]) Z. B. die des angeblichen Baryumsalzes mit nur 0,141 Grm. Substanz, welche enthielt: BaO = 0,011 Grm. und Cerebrinsäure 0,130 Grm. = 7,8 % BaO.

dass sie nicht den Muth und die Unabhängigkeit des Forschers besitzen, welche nöthig ist, um die gegen ihre Meinung sprechenden Thatsachen zu prüfen. Ich habe die unausbleiblichen Schwankungen des Phosphors bei der analytischen Prüfung des Protagons auf 21 Fractionen nachgewiesen, und niemand hat bis heute auch nur den Versuch gemacht, diesen Resultaten experimentell zu opponiren. Einige Laboranten haben dasselbe Resultat durch ihre Experimente an Protagon mit kochendem Aether bewiesen, obwohl sie es falsch auslegten. Es ist somit gewiss, dass alle Phosphorbestimmungen der Autoren über Protagon nur als qualitative Reactionen gültig, sonst aber vollständig nutzlos sind.

Das Cerebrosulphatid ist ebenfalls ein Körper, welcher, wenn die Protagonisten fortfahren, auf den von ihnen gegenwärtig occupirten Linien Untersuchungen zu machen, dazu führen muss, dass sie einander erkennen. Der weissen Materie ist ein schwefelhaltiger Körper beigemischt, welchen ich zuerst entdeckt und in einem so concentrirten Zustande dargestellt habe, dass seine lösliche Baryum-Verbindung mit 35,30% Ba 4% Schwefel enthielt. Demgemäss finden auch Kossel und Freitag, aber ohne die Quelle ihrer Kenntniss zu nennen, in ihrem Protagon 0,511% und 0,507% Schwefel. Dies ist natürlich eine sehr wichtige Complication der Frage nach der Constitution des Gehirns im Allgemeinen und der des Protagons im Besonderen, namentlich wenn man den Schwefel als ein demselben zugehöriges constituirendes Element betrachtet; denn in diesem Präparate steht der Schwefel in keinem atomistischen Verhältniss zu Phosphor oder Stickstoff; ausserdem sind in allen früheren Analysen des Protagons nicht nur der Schwefel, sondern auch die Mineralsalze übersehen worden. Einigen neueren Laboranten ist der Nachweis des Schwefels misslungen, wobei ich auf das weiter unten über analytische Methoden Gesagte verweisen muss. Gegenüber dem positiven Nachweis eines schwefelhaltigen Educts in einer löslichen Barytverbindung und mehreren Bleiverbindungen, alle aus weisser Materie dargestellt, ist diese Abrede ohne allen Werth.

Es ist kaum nöthig, die Mengen anderer Elemente, welche im Protagon gefunden werden, zu besprechen, da sie wechseln

und wechseln müssen, namentlich der Stickstoff; die für dieses Element in den späteren Versuchen gegebenen Zahlen sind sehr verschieden, so dass ein Untersucher keine bessere Erklärung des Unterschieds zu finden weiss, als dass einige Laboranten ihr Produkt mit Kupferoxyd, andere mit chromsaurem Blei verbrannt hätten; nach der Ansicht dieses Untersuchers kann das Protagon als Prüfungsobject für die Zuverlässigkeit und Genauigkeit analytischer Methoden gebraucht werden.

Die meisten Bearbeiter des Protagons haben sehr ungenügende Ansichten über die Art und Weise, in welcher qualitative Reactionen und quantitative Analysen an Hirn-Educten ausgeführt werden müssen. Je kleiner der Betrag einer Beimischung ist, welche man erkennen und entfernen will, desto grössere Mengen von Material muss man der Analyse unterwerfen; alle Verbrennungen und Deflagrationen mit Flüssen müssen in längeren Röhren aus böhmischem Glas ausgeführt werden, weil, wenn sie in Platin-Tiegeln oder auch in kurzen Glasröhren gemacht werden, Verluste unvermeidlich sind. Einfache Verbrennung von Phosphatiden oder mit solchen gemischten anderen Educten, in Platingefässen sogar mit Zugabe von Salpetersäure, führt zu grossem Verlust an Phosphorsäure durch Reduction sowohl, welche das Platin beschädigt, als durch Verflüchtigung. Da viele Laboranten diese Vorsorge vernachlässigten, sind sie zu ganz irrigen Schlüssen gekommen, z. B. dass ihre Präparate frei von Phosphor gewesen seien, wenn sie desselben noch viel enthielten; auf ähnliche Weise ist der stets gegenwärtige Schwefel übersehen oder vermisst worden, obwohl man absichtlich darauf prüfte. Ich zweifle daher alle Analysen an, bei denen die Methode, Vorsichtsmassregeln und Mengen analysirter Substanzen nicht angegeben sind. Und ich halte keine Angabe, den Stickstoff einer Substanz betreffend, für gültig, welche nicht das Resultat einer quantitativen Analyse, vermittelst einer der anerkannten Methoden für die Stickstoffbestimmung ist, selbst wenn die Frage nur war, ob die betreffende Substanz Stickstoff enthalte oder nicht.

5. Versuche, das Atomgewicht von Hirn-Educten durch Koch- oder Schmelzpunkte, durch Substitution oder Chemolyse zu ermitteln.

Kossel und Freitag prüften die Einheit des Protagons nicht durch Fractionirung, welche ihnen eine entscheidende Antwort gegeben haben würde, sondern nahmen diese Einheit ohne irgend einen Beweis an; sie prüften das Protagon nicht einmal in der Art, wie sie das Cerebrin untersuchten, um einige Kenntnisse über sein Atomgewicht zu erlangen. Sie versuchten das Protagon durch Baryt zu zersetzen, und meinten, dass wenn man zu einer Lösung von Protagon in Holzgeist eine Lösung von Baryt in Holzgeist setzt, der Niederschlag einer Zersetzung im chemischen Sinne, also einer Spaltung einer grösseren Molekel in mehrere kleinere Molekel zuzuschreiben sei. Sie bewiesen aber nichts dergleichen. Unter den gegebenen Umständen bewirkt der Baryt nur eine Fällung von Materien, mit denen er sich direct verbindet, während er andere unverbunden und unzersetzt in Lösung lässt. Wäre der Baryt in genügender Menge und dann auch in genügender Concentration angewandt worden, um eine Chemolyse zu bedingen, so würde er Phrenosin und Kerasin und die Phosphatide vor oder mit ihnen zersetzt haben, und das Resultat wäre eine viel unentwirrbarere Mischung gewesen, als diejenigen waren, welche Parcus, Geoghegan, und dann Kossel und Freitag aus ihren relativen Cerebrinen erhielten. Die letztern nun erhalten ihr Cerebrin nicht als Resultat einer Chemolyse, sondern nur einer Ausfällung von Phosphatiden und Cerebrinaciden; sie geben demselben eine von Parcus geborgte Formel, mit drei Varianten zur Auswahl, und suchen nun die wahrscheinlichste durch Versuche herauszufinden. Sie lösen $^1/_2$ Grm. ihres Cerebrins in 50 Ccm. Eisessig auf, und finden, dass sich durch diesen Zusatz der Kochpunkt der Säure um 0,03°, sage nm drei Hundertstel eines Grades erhöht. Das Datum ist aber ihnen selbst nicht zwingend, und der Versuch gehört zur verlornen Zeitrechnung.

Sie bromiren nun ihr Cerebrin, und erhalten ein Produkt mit 16,30% Br. Die Theorie dieser Procente berechnen sie aber mit Hülfe der 70 C enthaltenden Formel (einer von den

dreien, zwischen welchen Parcus die Wahl gelassen hatte), und da dieselbe zu einem Verhältniss von 3 Br auf 2 N führt, meinen sie, ihr Atomgewicht gefunden zu haben. Sie beziehen sich dabei nicht auf meine Experimente über die Bromirung des Phrenosins, welche ich viele Jahre vor ihnen publicirt hatte, und welche bei einer theoretischen Forderung von 14,43% Br, eine actuelle Gegenwart von 14,17% Br ergaben; dieses Verhältniss entsprach einer Mischung von einfach bromirtem mit zweifach bromirtem Phrenosin, in welchem Br : N = 3 : 2 steht. Ich sehe nicht ein, wie ein solches Experiment ein Atomgewicht bestimmen kann, im Gegentheil, das Resultat des Experiments kann nur erklärt werden, wenn das Atomgewicht anderweit nachgewiesen ist. Nur auf diese Weise konnte ich mein bromirtes Phrenosin als ein zufälliges Sesquiprodukt erklären. Abgesehen von der Discussion des Atomgewichts liegt hier nicht nur ein früheres, sondern auch ein besseres Experiment vor.

Da diese Schritte nun nicht zu dem gewünschten Resultat führen, so beschliessen die Untersucher, den Process der chemischen Zersetzung, der Chemolyse, wie ich ihn kurzweg nenne, zum zweiten Mal auf dieses nach ihnen bereits durch Chemolyse aus Protagon erhaltene Produkt anzuwenden. Es war ihnen nun bekannt, dass Schwefelsäure sowohl, als Baryt zur Chemolyse des Phrenosins erfolgreich herbeigezogen worden waren, allein diese meine Experimente reizten sie nicht zur Controle durch Wiederholung. Als Reagens für ihre eignen Absichten wählten sie Salpetersäure, auf welche sie vermuthlich durch das Beispiel Müller's geriethen, aber zum Unterschied von Müller, welcher sein Cerebin in concentrirter Salpetersäure gekocht hatte, verdünnten sie ihre Säure mit mehreren Volumen Wasser, und kochten ihr Cerebrin darin während mehrerer Stunden. Bei der Untersuchung des Produkts fanden sie, dass sich angeblich nichts als gewöhnliche Stearinsäure aus Cerebrin gebildet hatte.

Es ist nun gewiss, dass ich in meinen zahlreichen Chemolysen des Phrenosins durch Schwefelsäure sowohl als Baryt eine besondere Säure von der Zusammensetzung der Stearinsäure gefunden hatte; dieselbe war aber nicht identisch, sondern nur isomer mit Stearinsäure, namentlich da sie bei 84° schmolz,

also beinahe 15° höher als die gewöhnliche Stearinsäure (Schmelzp. 69,2°—69,5°); ich habe dieselbe deshalb Neurostearinsäure genannt. Allein Kossel und Freytag prüfen auch diese Thatsache nicht, sie sagen, dass Müller durch Kochen seines Cerebrins mit Salpetersäure Stearinsäure gefunden habe, obwohl er dieselbe nicht erkannt hätte; aber Müller nannte sein Produkt nicht einmal eine Säure, auch konnte es nicht Stearinsäure sein, da es nur 17 Atome Kohlenstoff enthielt und es liegt gar kein Beweis vor, dass es überhaupt eine Säure war. Aber da sie einmal ihr Cerebrin mit Salpetersäure gekocht hatten, postuliren sie ein verbessertes Müller'sches Resultat, und meinen, sie hätten es bekommen. Als Vorsichtsmassregel kochen sie gewöhnliche Stearinsäure, Schmelzp. 69,2°, mit Salpetersäure während einiger Stunden, und finden sie nicht sichtbar verändert. Daraus schliessen sie nun, dass ihre Säure aus Cerebrin wenigstens Stearinsäure sein könne, des Kochens mit Salpetersäure ungeachtet. Allein ihr Produkt schmilzt bei 70°—71°, immer noch Stearinsäure; nach dem Umkrystallisiren zeigt ein Theil des Produkts, Schmelzp. 75°, ein anderer 78°(!), also 8,8° über dem Schmelzpunkt der Stearinsäure. Aber die Untersucher behaupten beharrlich, dass dies immer nur Stearinsäure sei, jedoch sei ihr Schmelzpunkt erhöht worden durch eine Beimengung von unzersetztem Cerebrin.

Also so ungenügend war diese angebliche Säure gereinigt worden, dass nicht einmal die Ueberbleibsel ihrer Muttersubstanz ausgeschlossen sein sollen. Ich verwerfe aber diese versuchte Erklärung gänzlich, sie ist nicht nur unbewiesen, sondern unmöglich.

Nach Kossel und Freitag liegt der „Schmelzpunkt" des „Cerebrins" ungefähr bei 176°, aber sie unterlassen anzugeben, dass dieses sogenannte Schmelzen mit Zerstörung einhergeht, und vergessen zu erklären, wie eine bei 176° mit oder ohne Zerstörung schmelzende Materie schon bei 71° und 78° schmelzen kann, wenn sie mit Stearinsäure von 69,2° Schmelzpunkt gemischt ist. Selbst angenommen, es wäre ein wenig Cerebrin der Salpetersäure bei stundenlangem Kochen entgangen, so hätten sie es leicht durch Lösung der neuen Säure in Aether oder in Alkali und Wasser ausschliessen

können. Aber sie nennen ihr ganz ungereinigtes und uncharakterisirtes Produkt „Stearinsäure“ und errichten auf dieser Basis eine Theorie des Cerebrins mit 3 Mol. Stearinsäure, und weiter nichts. Andere Produkte, welche ihnen die Abspaltung des Radicals des Sphingosins hätte liefern müssen, und welche die ganze Hälfte des unlöslichen Produkts der Salpetersäure-Wirkung auf Phrenosin ausmachen, bleiben ihnen völlig verborgen, ebenso wie das dritte Hauptprodukt, das Resultat der Oxydation der Cerebrose, nämlich die Schleimsäure. Aus drei Haupt- und zwei Nebenprodukten finden sie nur eins, und an diesem machen sie eine falsche Diagnose.

6. Wie die Vertheidiger der Protagon-Hypothese Geschichte schreiben.

Die Anhänger der Hypothese, dass das Protagon ein individuelles unmittelbares Educt des Gehirns sei, beginnen ihre Schriften meistens mit einer literarischen Einleitung, welche eine Art Auszug aus früheren Auszügen darstellt, und so selten aus Original-Quellen geschöpft ist, dass mir bis jetzt kein einziger Paragraph, der originale geschichtliche Information enthalten hätte, zu Gesicht gekommen ist. Wir haben bereits oben die Verwirrung gesehen, zu welcher diese Gewohnheit geführt hat. Ein anderer Theil der Taktik dieser Anhänger besteht in Stillschweigen Angesichts unbequemer oder unwiderleglicher Thatsachen, welche ihre Hypothese zerstören. Sphingosin, über welches sie benachrichtigt sind, und welches als ein wichtiges, organotherapeutisches Heilmittel jetzt im Grossen dargestellt und im Handel verkauft wird[1]), nennen sie nicht, ebenso wenig als den Ursprung oder den Zufluchtsort des Stickstoffs ihrer Produkte. Der Muttersubstanz des Sphingosins, nämlich des Phrenosins, erwähnen sie nur in Klammern, als ob es nur ein untergeordnetes Synonym ihres Cerebrins wäre. Es muss daher Aufmerksamkeit erregen und die Existenz von Absichten andeuten, wenn sie plötzlich in Gegenständen der Literär-Geschichte äusserste Genauigkeit zur Schau tragen. Ein solcher auffallender Versuch findet sich in Kossel's und Freitag's Chronologie der Entdeckung des Cerebrins, in Tafeln, in welchen einige Analysen des

[1]) Firma Burroughs, Welcome u. Co. Snow Hill, London.

Phrenosins und Kerasins einer Art von Vergleich unterworfen werden; es werden sogar Jahre in Ziffern angegeben, in welchen die betreffenden Veröffentlichungen zuerst gemacht worden sein sollen: „Parcus 1881“, „Thudichum 1886“ und dies wird nachdrücklich für Kerasin wiederholt.

Da nun Kossel und Freitag den Versuch von Parcus (in dies. Journ. [2] **24**, (1881) 310) kannten, so hätten sie auch Thudichum's Versuch (in dies. Journ. [2] **25**, (1881) 19) kennen sollen, welcher eine vollständige Nachricht „Ueber das Phrenosin, ein neues stickstoffhaltiges phosphorfreies specifisches Educt aus dem Gehirn“ enthält. Ebenso hätte ihnen Thudichum's Bemerkungen zu dem Versuch von Parcus (dies. Journ. [2] **25**, 39) und die darauf folgende Correspondenz bekannt sein sollen. Thudichum's Untersuchungen über das Phrenosin datiren indessen aus dem Jahre 1874, alle Produkte seiner Zersetzung sind in den folgenden 6 Jahren vollständig ermittelt, und der ganze Gegenstand ist i. J. 1879—1880 vollständig berichtet worden. Alle betreffenden Publicationen sind in dies. Journ. [2] **25**, 33 zur Benachrichtigung der Leser mitgetheilt worden. Die Chronologie der Entdeckung des Phrenosins und Kerasins hätte daher folgendermassen lauten müssen: „Thudichum 1874“, „Parcus 1881“, „Kossel und Freitag 1893“. Die falschen Jahreszahlen in den Tafeln, welches auch immer ihr Ursprung gewesen sein mag, würden, wenn sie unberichtigt blieben, es ermöglichen, die Priorität und Originalität dieser Entdeckungen, des Phrenosins, Kerasins und ihrer Produkte Personen zuzuschreiben, welche bis jetzt noch nichts davon entdeckt haben.

Thudichum's Untersuchungen sind daher denen von Parcus um 7 Jahre[1]), den Arbeiten von Kossel und Freytag um beinahe 20 Jahre vorausgegangen. Man könnte alle Uebereinstimmung des Cerebrins der letzteren mit Phrenosin in Abrede stellen, selbst wenn dieses Cerebrin nicht durch die Annahme, dass es ein Zersetzungsprodukt des Protagons durch Baryt sei, entstellt wäre, denn dieses Cerebrin soll der Formel $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$ entsprechen, und bei der Chemolyse mit Salpetersäure 3 Mol. gewöhnlicher Stearinsäure auf 2 darin enthaltene

[1]) „Das seit 7 Jahren bekannte Phrenosin“, dies. Journ. [2] **25**, (1881) 37.

Atome Stickstoff liefern. Phrenosin hingegen hat die Formel $C_{41}H_{82}NO_8$ und wird nicht durch Chemolyse mit irgend einem Reagens erhalten; es ist aber ein Educt oder Immediat-Princip des Gehirns; es liefert keins der Produkte durch Salpetersäure, welche dem Cerebrin zugeschrieben werden, sondern seine Formel, Natur und sein Atomgewicht sind durch die Produkte seiner Chemolyse klar bewiesen. Diese Produkte, alle durch analysirte Verbindungen oder Verwandlungsprodukte controlirt, sind Cerebrose, Neurostearinsäure und Sphingosin, und die Uebergangsprodukte Aesthesin und Psychosin; mit Salpetersäure liefert es nicht Stearinsäure vom Schmelzp. 69,2°, sondern Neurostearinsäure vom Schmelzp. 84°, sodann ein Hauptprodukt von dem Radical des Sphingosins herrührend und Schleimsäure, aus der Cerebrose gebildet, und es enthält nur ein Atom Stickstoff auf 1 Mol. eines Radicals, welches in der Schwefelsäure-Chemolyse als Sphingosin erscheint, während das Fettsäureradical als Neurostearinsäure erhalten wird.

7. Das Schicksal des Stickstoffs bei der Salpetersäure-Chemolyse des Phrenosins.

In den Operationen von Kossel und Freytag wurde kein stickstoffhaltiger Körper isolirt, die Produkte wurden gar nicht auf dieses Element analysirt, und obwohl sie annahmen, dass in ihrem Cerebrin 2 Atome Stickstoff enthalten seien und an der Reaction Theil nähmen, so geben sie doch keinerlei Nachricht über ihr Verbleiben und über das Schicksal des Radicals oder der Radicale, in welchen sie zunächst eingesetzt sind. In dieser Beziehung zeigt der Versuch eine sonderbare Leere. Wenn Phrenosin mit verdünnter Salpetersäure erwärmt wird, so schäumt es auf und schmilzt, aber in der Säure löst sich keinerlei Materie, welche eine alkalische Reaction besässe, und namentlich kein Ammoniak auf, es geht auch kein flüchtiger Körper weg. In dem, wenn heiss, erweichten, sonst festen, in Säure unlöslichen Theil ist eine Fettsäure enthalten, daneben in beinahe gleicher Menge ein Körper, der entweder neutral ist oder doch nur wenig entwickelte alkaloïdische oder saure Eigenschaften zeigt. Sphingosin, welches man zu erhalten hätte erwarten können, ist nicht gebildet worden, sondern an seiner Statt dieser neutrale Körper; in sehr kleiner

Menge sind daneben zwei verwandte Körper vorhanden, von welchen der löslichere die Fähigkeit behält, die Oleocholid-Reaction zu geben.

Diese erste Reaction des Phrenosins hat stets einen Verlust an Gewicht der unlöslichen Materie zur Folge, welcher hauptsächlich dem Abgang der Cerebrose entspricht, die sich in der Salpetersäure auflöst. Wenn das Erwärmen mit Salpetersäure vorsichtig ausgeführt wird, so dass kaum rothe Dämpfe entweichen, beträgt der Rückstand 84 %—86 % des verwandten Phrenosins; einige Theilchen werden scheinbar nitrirt, gelb und roth, und halten Salpetersäure in irgend einer Form zurück.

In Kossel's und Freytag's Operation war der Verlust stets grösser als der eben angegebene, da dieselben die salpetersaure Mischung während einiger Stunden kochten, und zweifelsohne einige der aus dem Sphingosin-Radical im früheren Stadium gebildeten Substanzen weiter zersetzten. Der Rückstand von ihrem Cerebrin blieb 16 %—17 % unter den Resultaten der eben angeführten Experimente, der von Kerasin um 10 %. Der Verlust des letzteren deckt beinahe genau den theoretischen Verlust an Materie, angenommen es hätte alle Cerebrose nach meiner Formel verloren, nämlich rund 25 %.

Die Formel für ihr Cerebrin, eine der drei von Parcus ausgearbeiteten, $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$, welche indessen nur eine Verdopplung meiner ältesten Formel darstellt, giebt ein Atomgewicht von 1216. Wenn diese Molekel bei der Zersetzung mit Salpetersäure 3 Mol. Stearinsäure, mit einem totalen Atomgewicht von $(3 \times 284) = 852$ geliefert hätte, so wären das 70 % des Phrenosins gewesen. Addirt man nun zu diesen 852 die nöthige Aequivalentzahl für die Cerebrogalactose, $C_6H_{12}O_6$, also 180, so erhält man 1032, und diese Zahl von dem angeblichen Atomgewicht des Parcus-Kossel-Freytag'schen Cerebrins abgezogen, lässt nur 184 für das stickstoffhaltige, und zwar zwei Atome Stickstoff enthalten sollende Radical übrig. Nun hat aber das Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2$, mit nur einem Atom N, schon ein Atomgewicht von 285, und für das zweite Atom N ist weder Platz noch Radical vorhanden. Diese Zusammenstellung der unvermeidlichen Produkte beweist schon, dass die Formel von Parcus, und die Annahme von drei

darin enthaltenen Kernen von Stearyl unmöglich ist. Da nun factisch die Zersetzung des Phrenosins nur 1 Mol. Neurostearinsäure liefert, so sind Operationen mit dieser Cerebrinformel ganz nutzlos.

8. Rückblick auf Müller's Behandlung seines Cerebrins mit Salpetersäure.

In ihren chemolytischen Bestrebungen hatten Kossel und Freytag sich wahrscheinlich Müller's Vorgang zum Beispiel genommen und hielten dies für einen guten Fund. Sie loben ihn wegen seiner Analyse des Produks der Wirkung von Salpetersäure auf sein Cerebrin, und behaupten, sie beweise, dass dieses Produkt reine Stearinsäure gewesen sei, er habe ganz richtig analysirt, aber falsch interpretirt. Dieser Enthusiasmus für Müller's Produkt ist ebenfalls ganz irrig, und vermehrt die Zahl ihrer Fehler.

Müller's Cerebrin hatte eine Elementar-Zusammensetzung, welche ihn zur Formel $C_{17}H_{33}NO_3$ führte: es durfte nicht bei 100° getrocknet werden, da es sich bei 80° zersetzte und braungelb wurde, es war in kochendem Aether löslich, nicht in kaltem, es war und enthielt also kein Phrenosin; es gab die Oleocholid-Reaction für sich allein mit Vitriolöl.

Da nun die Verfasser Müller's Resultat als richtig annehmen, wie können sie Stearinsäure mit C_{18} von einem Körper mit C_{17} durch Kochen mit Salpetersäure ableiten? und dazu concentrirte Salpetersäure, nicht verdünnte, wie sie selbst verwandten! Müller's Reactionsprodukt war im heissen Zustand ein gelbes, klares Oel, welches zu einer gelblich weissen, festen, fetten Materie erstarrte; nach Lösung in kochendem Alkohol, Filtration der kochenden Lösung und 24stündigem Stehen erschien sie wieder als weisse, körnige, fettartige Substanz, und durch abermaliges Auflösen und Absetzenlassen (welches Müller fälschlich „Umkrystallisiren" nennt) wurde sie als weisse, wachsartige Masse wieder erhalten, welche in Alkohol und Aether sich mit mässiger Leichtigkeit löste; ihre alkoholische Lösung hatte eine schwach saure Reaction, und unter dem Mikroskop bestand sie aus kleinen Fettkügelchen ohne Spur von Krystallisation. Müller sagt, dass sie „wahrscheinlich keinen Stickstoff enthalten hätte", und zeigt damit an,

dass er sie nicht auf dieses Element untersucht habe. In der folgenden Tabelle habe ich die Procente der Elemente in 1. Müller's Cerebrin, 2. Müller's Salpetersäure-Produkt aus seinem Cerebrin, 3. Stearinsäure, 4. Palmitinsäure zusammengestellt.

1. Müller's Cerebrin:	2. Müller's Salpetersäure-Produkt			3. Stearinsäure:	4. Palmitinsäure:
Gefund.:	Gefund.:	÷ durch At.-Gew.:	÷ 0 = 1:	Gefund.:	Gefund.:
C 68,46 %	75,52 %	6,393	8,71	76,056 %	75,0 %
H 11,25 „	12,92 „	12,920	17,89	12,672 „	12,5 „
O 15,66 „	11,56 „	0,722	1,00	11,268 „	12,5 „
N 4,37 „	?	—	—	—	—

Die Zahlen für den durch Salpetersäure aus Cerebrin erhaltenen Körper ergeben als einfachste Formel $C_9H_{18}O$ oder $C_{17}H_{35}O_2$. Ein Studirender, Namens Geoghegan, welcher nach Hoppe-Seyler's Rath gearbeitet hatte, sprach (im J. 1879) diesem Produkt aus Müller's Cerebrin durch Salpetersäure „genau" die procentische Zusammensetzung der Palmitinsäure zu; im J. 1893 soll es genau Stearinsäure sein.

Ich behaupte, dass es ganz nutzlos ist, über Müller's Cerebrin mit 17 C oder sein Produkt mit Salpetersäure daraus mit 17 (nicht mit 18 C, wie Kossel und Freytag irrthümlich angeben) Betrachtungen anzustellen. Die Substanz soll zwei Atome Wasserstoff aquirirt und einen Atom Sauerstoff verloren haben, lauter Effecte, welche man am wenigsten von der Salpetersäure erwarten sollte. Aber ich muss auf Müller's Bescheidenheit Nachdruck legen, welche ihn vor vielen seiner Gelegenheits-Bewunderer auszeichnet, und die sich im speciellen Fall, den wir eben betrachten, darin zeigt, dass er sein Produkt nicht einmal eine Säure nannte, weil er es nicht mit Basen verbunden, und seinen Schmelzpunkt nicht bestimmt hatte. Alle diese und andere Betrachtungen, welche beim Studium von Müller's Untersuchung erstehen, habe ich bereits im J. 1874 in meiner „Geschichte der chemischen Forschungen über das Gehirn" so ziemlich erschöpft, und an den Schlüssen, zu welchen ich damals kam, ist nichts geändert worden.

9. Summirung der Resultate der besprochenen Untersuchung.

Wenn man nun versucht, die Resultate der Arbeit der Herren Kossel und Freytag zu definiren, so findet man zu-

nächst, dass alles auf Protagon Bezügliche, nur aus Wiederholungen besteht, welche im gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft völlig nutzlos sind; kein einziger der schwer wiegenden Einwände gegen diese Hypothese ist beseitigt, oder auch nur durch analytische Arbeiten geprüft worden; die Hypothese über „mehrere Protagone“ ist nicht das Resultat von Untersuchungen, und ist durch keine zuverlässige Thatsache, durch kein Argument unterstützt, sie ist nur gemacht, um gewisse mangelnde Uebereinstimmungen in den Mengen von Phosphor und Stickstoff weniger anstössig zu machen.

Die Beziehungen auf frühere Literatur sind theils lückenhaft, theils irrig, und das auf eine Weise, welche besonders auffällt, wenn man die Ansprüche auf Genauigkeit in Betracht zieht, welche in einer so nachdrücklichen Manier vorgebracht werden.

Bei der Behandlung des Protagons zur Entfernung der Phosphatide, welche die erste Veranlassung zur Anwendung von Baryt gab, verwechseln die Autoren eine einfache Fällung von Körpern aus ihrer Lösung mit einer chemischen Zersetzung, und dies ist das ganze Resultat der Anwendung von Baryt auf Protagon. Nachdem sie ihr Cerebrin und Kerasin isolirt haben, lassen sie den ganzen Rest der Produkte, mehr als die ganze Hälfte des Protagons betragend, unbearbeitet.

Aus dem Baryt-Niederschlag und seiner Mutterlauge habe ich phosphor-, schwefel- und stickstoffhaltige Körper, einschliesslich von Cerebrosiden und Cerebrinaciden isolirt, und kein Produkt war jemals frei von Phosphor, obwohl sein Betrag relativ sehr gering war. Der Bleiprocess giebt etwas bessere Resultate, und zersetzt jedenfalls noch viel weniger als der Baryt.

Keiner der Arbeiter über Protagon hat jemals versucht, irgend ein anderes Produkt als die stickstoffhaltige, phosphorfreie Substanz, welche sie nach Müller Cerebrin nennen, aufzufinden. Aber Müller hatte sein Cerebrin nicht aus bereits isolirter, weisser Materie, sondern aus der ganzen, mit Baryt behandelten Hirnsubstanz ausgezogen und die Experimente der Nachahmer waren daher keineswegs mit denen Müller's identisch, nicht einmal parallel mit denselben.

Keiner der Arbeiter über Protagon hat jemals die relativen Mengen von Protagon und Baryt ermittelt oder ange-

geben, welche zum absoluten Gelingen der Operation der angeblichen Zersetzung nöthig sind; keiner hat auch nur so viel angegeben, als dass ein Ueberschuss über die von der augenblicklichen Präcipitation verschlungenen Menge erforderlich sei, oder dass er zugesetzt worden wäre. Die Chemolyse des Protagons würde einen Ueberschuss des Reagens erfordern, ohne dessen Gegenwart die Wirkung jedenfalls unvollständig sein würde. Müller hat nichts über das nöthige Verhältniss zwischen Hirnbrei und Baryt angegeben; da er nach Liebig's Process zur Analyse von Fleischextract (und nicht von Fleischbrei) arbeitete, so ist es wahrscheinlich, dass er den Baryt nicht in chmemolysirenden Mengen anwandte. Aber man kann aus seinen Angaben keine sicheren Schlüsse ziehen, und weitere Untersuchungen derselben würden aus vielen Gründen nur zu Zeitverlust führen.

Keiner der Arbeiter über Protagon hat jemals auch nur einen der phosphorhaltigen Körper, welche in der Mischung enthalten sind, studirt, obwohl ihre Untersuchung durch mehrere interessante und lehrreiche Verbindungen erleichtert wird. Keiner hat jemals versucht, die in kochendem Aether löslichen und durch dieses Reagens allein isolirbaren Substanzen, wie das Krinosin und die anderen festen, stickstoffhaltigen Verbindungen, welche ich Amido-Lipotide oder stickstoffhaltige Fette genannt habe, auszuziehen. Die Entfernung dieser Substanzen erschöpft zwar nicht die vorhandenen Educte, lässt aber nur geringe Residuen uncharakterisirt oder unerklärt.

Die Thatsache, dass alle Beobachter des Protagons, nachdem sie ihr Material dargestellt haben, alle weiteren Operationen auf die Darstellung des Phrenosins, obwohl unter einem falschen Namen, richten, zeigt auf der einen Seite, dass sie mit den übrigen Bestandtheilen nicht umzugehen verstehen, und bringt auf der anderen Seite ihre Geringschätzung der ethischen Gesetze der wissenschaftlichen Welt zum Vorschein, wonach der erste Entdecker das Recht hat, seine Entdeckung zu benennen. Jeder Versuch, dieses an sich selbst unveräusserliche Eigenthum durch eine Aenderung oder Unterdrückung, Verschweigung des Namens oder der Thatsache zu usurpiren, wird zum Plagiat. Denn das Vorgehen folgt dem Wunsch, das Ganze oder einen Theil der Entdeckung Anderer

sich anzueignen, und wie kunstvoll auch der Versuch durch Pseudo-Forschungen verkleidet werden möge, es ist und bleibt unrecht und muss unterdrückt werden. Das Vorliegen eines solchen Versuchs ist in jedem Fall bewiesen, in welchem, nach Berichtigung irgend angenommener oder beweislich vorliegender Unbekanntschaft mit den Berechtigten und ihren Ansprüchen, diejenigen, welche eine Originalität unbegründeter Weise reklamirt haben, nicht sogleich und öffentlich ehrenhafte Restitution machen.

Im Falle der Herren Kossel und Freitag protestire ich nur gegen den Gebrauch des Namens Cerebrin für mein Phrenosin; es macht hierbei gar keinen Unterschied, wenn sich dieselben auf die eingebildete Priorität von Parcus stützen; denn Parcus selbst hatte keine Priorität irgend welcher Art, und hat nichts entdeckt, und hat ebenso wenig ein Recht, den Namen Cerebrin für Phrenosin zu substituiren, als sie selbst. Sie wiederholen die Formeln von Parcus, wobei sie ignoriren, dass dieselben schon vor 13 Jahren widerlegt worden sind, und bringen auch nicht den kleinsten Beitrag zu ihrer Unterstützung oder zur Abwehr der Widerlegung. In nur einer Richtung sind Kossel und Freytag, abgesehen von Müller's Vorgang, vollständig originell, nämlich in dem Versuch, das Phrenosin durch Kochen mit Salpetersäure zu chemolysiren. Wir sind dadurch bestimmt, diesen Versuch ein Wenig näher zu betrachten.

In der Reihe der hydrolytischen Reagentien kann die Salpetersäure ebenso passend sein wie mehrere andere Mineralsäuren, vorausgesetzt, dass sie verhindert werde, den zu hydrolysirenden Körper, oder die Produkte der Chemolyse zu oxydiren. Sie ist daher ein gefährlicherer Chemolysator als Schwefelsäure oder Baryt. Dieser Umstand war genügend von den Laboranten in Betracht genommen, da sie das Verhalten von gewöhnlicher Stearinsäure zu kochender Salpetersäure beobachteten und sie scheinbar nicht sichtlich verändert fanden.

Das Experiment hatte aber keinerlei Bedeutung oder Anwendbarkeit, denn es war auf eine Annahme gegründet, welche aller Erfahrung und allem chemischen Zeugniss zuwider war, nämlich dass die eventuell aus Phrenosin zu erhaltende Säure gewöhnliche Stearinsäure sei, und nicht, wie ich bewiesen

hätte, Neurostearinsäure. Für diese Annahmen nun hatten sie nicht den geringsten Grund; meine Beweise sind ganz unangreifbar, niemand ausser mir hat je Phrenosin unter irgend welchem Namen mit Erfolg chemolysirt; Parcus hatte nur eine unentwirrbare Mischung hervorgebracht. Niemand hat irgend eine Säure oder einen anderen Körper aus Phrenosin dargestellt.

Unter diesen Umständen nun machen die Berliner Physiologen nicht nur die ganz ungerechtfertigte Annahme, dass sie gewöhnliche Stearinsäure vor sich hätten, sondern es misslingt ihnen auch, die unter ihren eignen Händen befindliche, wohlcharakterisirte und deutlich, nothwendig vorhandene Neurostearinsäure zu diagnosticiren und ihr ganzes Produkt ist, wie das von Parcus, eine unentwirrbare Mischung. Denn sie hatten vor sich eine Substanz, die nach zwei Versuchen zur Reinigung schon bei 78°, also mehr als 8° über der von ihnen als gegenwärtig angenommenen Stearinsäure schmolz; kein Theil ihres Produkts schmolz unter 70°, und der Schmelzpunkt stieg mit jeder Fractionirung. Sie schlossen aber jede Aufklärung gewaltsam aus durch die abermals auf nichts gegründete Annahme, dass ihr Produkt gewöhnliche Stearinsäure sei, deren Schmelzpunkt durch Beimischung unzersetzten Cerebrins erhöht worden sei. Aber sie beweisen die Gegenwart von Stearinsäure ebenso wenig, wie die des unzersetzten Cerebrins; wenn unzersetztes Cerebrin den Schmelzpunkt der Stearinsäure zu erhöhen vermochte, so könnte es gerade so gut denjenigen irgend einer niedrigeren oder anderen nahe verwandten Fettsäure, Margarinsäure oder Palmitinsäure oder sogar Elaïdinsäure, die sich aus einem Oleyl-Radical durch salpetrige Säure gebildet haben könnte, erhöhen. Aber die Annahme, dass ein Glukosid wie Phrenosin, welches keinen eigentlichen sogenannten Schmelzpunkt hat, sondern bis zur Zersetzung erhitzt werden muss (es verliert mehrere Molekel Wasser unter Kochen), ehe es schmilzt, den Schmelzpunkt einer bei 69,2° schmelzenden Säure auf 78° erhöhen könne, ohne vorher auf 176° erhitzt worden zu sein, ist einfach unlogisch, und zwar so sehr unlogisch, dass sie nicht einmal der Widerlegung durch ein synthetisches Experiment bedarf.

Die Verfasser sind ferner nicht im Stande, die Gegenwart der Körper zu diagnosticiren, welche aus dem stickstoffhaligen

Radical des Phrenosins entstehen und bei der Chemolyse durch Schwefelsäure als Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2$, auftreten und allen Stickstoff des Phrenosins enthalten. Wir werden ihr Verhalten in den Formen, in welchen sie von der Salpetersäure-Chemolyse hinterlassen werden, unten näher betrachten.

Die Verfasser treiben in ihrer Chemolyse unbewusster Weise den Zucker, Cerebrose, $C_6H_{12}O_6$, (Cerebrogalactose) aus dem Phrenosin aus, geben aber keine Nachricht von seinem Schicksal; wir werden sehen, dass er hauptsächlich in Schleimsäure verwandelt wird, und sich so wiederum als Galactose manifestirt, als welche Brown und Morris ihn an Materialien identificirt hatten, welche ich ihnen mitgetheilt hatte.

Es ist nicht erforderlich, die relativen Angaben über Kerasin zu besprechen, da sie mutatis mutandis, mit Ausnahme des Namens, derselben Kritik wie diejenigen über Phrenosin unterliegen.

Es ist somit bewiesen, dass Kossel und Freytag mit einem grossen Theil der Geschichte sowohl, als den breiten Thatsachen der Hirnchemie unbekannt sind und sich durch eine ganz irrige Schätzung ihrer Qualification verleiten lassen, die wissenschaftlichen Resultate, Reinheit der Produkte und Gültigkeit der Theorien früherer Beobachter in Frage zu ziehen. Der Effect ihrer analytischen Operation ist ganz rückschrittlich, da sie Bekanntes nutzlos wiederholen, seit Jahren Bewiesenes ignoriren, widerlegte Irrthümer auffrischen, bewiesene Thatsachen falsch darstellen und an falsche Plätze stellen, falsche Namen und Daten für wahre ausgeben und in dem einzigen Theil ihrer Operationen, in welchem sie etwas Originelles und Neues hätten liefern können, stark irren.

10. Chemolyse des Phrenosins mit verdünnter Salpetersäure.

a) Quantitative Versuche mit kleinen Mengen.

Wenn man reines Phrenosin von ermittelter Zusammensetzung, der Formel $C_{41}H_{79}NO_9$ entsprechend, in einer Kochflasche mit dem fünffachen Gewicht einer mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnten Salpetersäure mischt und im Wasserbad erwärmt, so schäumt die Mischung allmählich auf, und wenig rothe Dämpfe entweichen. Wird das Erhitzen über freiem

Feuer fortgesetzt, so wird das Phrenosin bald in eine gelbe, geschmolzene Masse verwandelt, welche opak und zäh, und weder ölig flüssig noch durchsichtig ist. Wird die Mischung in diesem Stadium abgekühlt, so wird das gelbe Produkt fest, und die klare Salpetersäurelösung kann abgegossen werden, ohne dass sie der Filtration bedürfte. Wird der gelbe Rückstand in der Flasche nun abermals im Wasserbad erhitzt, so entwickelt er rothe Dämpfe und schwitzt etwas Flüssigkeit aus, welche man durch Abgiessen und einen Luftstrom entfernt. Diese Schmelzung und dieses Austreiben von Dampf wird wiederholt, bis die Masse aufhört, bei 100° an Gewicht zu verlieren. Sie ist dann im geschmolzenen Zustand zäh und nicht ölig, wie geschmolzenes Fett, und scheint aus mehreren Substanzen zu bestehen, deren eine nicht unter 100° schmilzt.

1. 0,9837 Grm. Phrenosin, bei 100° getrocknet, hinterliessen nach dieser Behandlung 0,8267 Grm. Rückstand, gleich 84,33 %.

2. 1,2192 Grm. ebenso behandelt, jedoch etwas länger über freier Flamme gekocht, hinterliessen 1,0440 Grm. Rückstand, gleich 85,7 %. Dieser Rückstand war etwas mehr gefärbt, als der im ersten Experiment erhaltene.

Die Rückstände waren ganz unlöslich in kochendem Wasser, aber beinahe vollständig löslich in kochendem Alkohol. Diese Lösung gab umfangreiche Niederschläge mit Baryt. Die Experimente zeigten, dass das Phrenosin etwa 14,98 % an Gewicht verloren hatte. Hätte es nur Cerebrose, und zwar die ganze theoretisch mögliche Menge, abgegeben, so hätte sich der Verlust auf 25 % belaufen müssen. Angenommen, die Cerebrose wäre vollständig ausgetreten, dann müsste eine andere Substanz eingetreten sein, und die Differenz wird durch die Annahme des Zutritts einer Molekel Salpetersäure gerade gedeckt. Einige vorläufige Reactionen zeigten nun, dass das Produkt aus wenigstens vier Substanzen besteht, deren eine Neurostearinsäure ist, welche das in Alkohol und Aether unlösliche Baryumsalz liefert. Der in kochendem Alkohol lösliche, mit Baryt nicht verbundene Theil des Rückstandes enthält wenigstens zwei Substanzen, deren eine in Aether löslich ist, während die andere ungelöst bleibt. Bei dem Barytsalz bleibt ein gefärbtes Barytsalz, welches in Alkohol unlöslich, in Aether etwas löslich, in Benzol leicht löslich ist.

b) Experimente mit grösseren Mengen Phrenosin.

Die Reaction des Phrenosins mit verdünnter Salpetersäure war, nach diesen Vorgängen zu schliessen, eine complicirte, da wenigstens fünf Produkte daraus hervorgingen; ein gefärbter Antheil schien durch längere Einwirkung der Säure hervorgebracht, und kam nur zur Erscheinung, wenn das saure Produkt mit Alkali, Baryt oder Soda in Berührung gebracht wurde, obwohl es wahrscheinlich beim Erwärmen des ersten Produkts im Wasserbad zum Austreiben von Säure und Wasser gebildet worden war. Schon die Zahl der Produkte machte Versuche mit grösseren Mengen Substanz nöthig; es wurden demnach in jedem von vier Versuchen 10 Grm., im Ganzen, mit den ersten Experimenten, 42 Grm. reinen Phrenosins verwandt. Ehe ich aber die letzten Versuche beschreibe, will ich die Produkte summarisch aufzählen, um das Verständniss der Processe zu erleichtern.

Produkte der Chemolyse des Phrenosins durch verdünnte Salpetersäure.

1. Neurostearinsäure, erhalten frei durch Krystallisation aus Alkohol, Aether, Ausziehen mit Aether aus zersetztem Barytsalz, Fällung als Baryumsalz aus alkoholischer Lösung, aus Ammonium- und Sodiumseife; krystallisirt als Sodium- und Kaliumsalz, schmilzt bei 84°. (Kleine Mengen niedrigerer Fettsäuren sind nicht ausgeschlossen, da die Barytsalze der Mutterlauge bis zu 19% Ba gaben.)

2. Phrenylin, neues Produkt, unlöslich oder sehr wenig löslich in Aether, löslich in kochendem Alkohol und aus diesem schnell und beinahe vollständig in weissen, mikrokrystallinischen Massen abgesetzt; weich bei 100°, zähe bei 115°, schmilzt zu einem Oel ohne Zersetzung unter 130°; gesteht zu einem harten, hornartigen, lärmend brüchigen, pulverisirbaren Harz. Es giebt die Oleocholid-Reaction auf besondere, jetzt zum ersten Mal beobachtete Weise, nämlich in Partikeln, welche in wasserfreiem Chloroform unlöslich, in wasserhaltigem löslich sind, enthält 2,0% Stickstoff, beinahe genau soviel wie Phrenosin, ist aber nicht Phrenosin und enthält keins.

3. Schleimsäure, hinterbleibt weiss und krystallisirt beim Abdampfen der Salpetersäurelösung, durch Elementar-Analyse identificirt.

Diese drei Körper sind die Hauptprodukte der Menge nach, die folgenden werden nur in kleinen Mengen erhalten. Phrenylin oder seine Bestandtheile sind Repräsentanten des stickstoffhaltigen Radicals, welches bei der Schwefelsäure-Chemolyse als Sphingosin erscheint; die folgenden zwei Produkte sind wohl secundären Ursprungs.

4. Rothgefärbte harzige Säure, welche, anfangs ganz farblos, die Farbe erst bei Berührung mit Alkali annimmt und sich mit demselben verbindet. Natrium- und Baryumsalz sind unlöslich in kochendem Alkohol, löslich in heissem Aether, wenig in kaltem, löslich in Benzol, und werden daraus als Gelatine abgesetzt. Nach dem Trocknen erscheint das Barytsalz als hartes, springendes Harz. Enthält Ba = 10,56 %, N = 3,025 %. Wird die Säure nicht als Salz von dem neurostearinsauren Baryt getrennt, so folgt sie der freien Säure in den Aether, trübt denselben und geht dann in neue Salze über.

5. Neutraler Körper, in Aether leicht löslich, wohl mit Phrenylin nahe verwandt oder davon hergeleitet, verbindet sich nicht mit Baryt, giebt die Oleocholid-Reaction, wird löslicher durch Trennung von Phrenylin; diese Trennung ist sehr schwer vollständig auszuführen.

Von bekannten Produkten des Phrenosins haben wir zwei, Neurostearinsäure, und Schleimsäure als Abkömmling der Cerebrose; von Sphingosin, dessen Nitrat man hätte erwarten können, wurde keine Spur erhalten, dagegen die Produkte, deren zwei die Oleocholid-Reaction geben, also vom Sphingosyl abstammen. Das stickstoffhaltige Radical hat wenigstens die Hälfte seines Stickstoffs verloren und zwar muss derselbe gasförmig entwichen sein; die Salpetersäure enthielt keine Spur von Ammoniak oder alkaloidischem Produkt.

Experiment 3. 10 Grm. fein gepulvertes Phrenosin wurden in 120 Ccm. Wasser suspendirt und mit 30 Ccm. Salpetersäure, spec. Gew. 1,42, gemischt; das Ganze wurde im Wasserbade erwärmt, bis es stark schäumte und dann noch so lange vorsichtig, bis alle Reaction aufgehört hatte und das veränderte Phrenosin als halbgeschmolzene, zähe, cohärente Masse auf der

Oberfläche schwamm. Von rothen Dämpfen war nur sehr wenig entwickelt worden. Die Säure wurde abgegossen und das feste Produkt zweimal mit Wasser ausgekocht, dabei wurde es weich und gab noch Gas aus.

Das feste Produkt löste sich leicht und vollständig in absolutem Alkohol und erstarrte beim Abkühlen zu einer mikroskopisch krystallisirten Masse. Die Kugeln von Nadeln waren Neurostearinsäure, die Speere und gekrümmten Nadeln Phrenylin. Aus den Kugeln konnte durch Fractioniren etwas Neurostearinsäure erhalten werden, allein zur Abscheidung musste sie an Baryt gebunden werden. Dabei nahm die harzige Säure sogleich eine orangegelbe Farbe an und die Färbung wurde bei jeder folgenden Behandlung dunkler und tiefer. Die Verbindung mit Baryt wurde durch Kochen der Alkohollösung mit Ueberschuss von kaustischem Baryt in Krystallen bewerkstelligt. Der Barytniederschlag wurde mit kochendem Alkohol erschöpft und, da er anfangs sich erweichte, wiederholt pulverisirt und wieder gekocht. So wurde die Barytseife erschöpft und die Lösungen wurden durch Barytwasser auf Neurostearinsäure geprüft. Das Barytsalz wurde durch Säure zersetzt und die Fettsäure durch Aether ausgezogen, die tiefgefärbte Lösung lieferte ein ebenso gefärbtes Natronsalz. Viele Versuche, dieses zu enttärben, misslangen, bis dasselbe abgetrocknet und mit Aether behandelt wurde, dann löste sich das Natronsalz der gefärbten Säure (Produkt 4) und liess nur wenig gefärbtes Natronsalz der Neurostearinsäure zurück. Das letztere war in heissem Alkohol löslich und krystallisirte in voluminösen Massen.

Die Alkohollösungen des Phrenylins und seines Begleiters wurden zur Trockne verdampft und gepulvert mit Aether ausgezogen, so dass die Mischung gekocht und erst nach dem Abkühlen filtrirt wurde. Der Aether löste einen Körper (5) auf, dem etwas Phrenylin beigemischt war; das letztere krystallisirte später aus Alkohol, in welchem das Produkt 5 mehr löslich war als Phrenylin. Das mit Aether behandelte Phrenylin war eine voluminöse, weisse, mikrokrystallinische Masse, die viel Alkohol gebunden hielt, aber damit leicht schmolz; beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum wurde es eine kreideweise, sehr leichte, poröse, pulverisirbare Masse, welche

jetzt bei 115° erweichte und unter 130° schmolz. Die Elementaranalyse gab 2,0% Stickstoff (als Gas), woraus man schloss, dass das stickstoffhaltige Radical des Phrenosins wenigstens die Hälfte seines Stickstoffs bei der Chemolyse verloren habe.

Experiment 4 wurde ebenfalls mit 10 Grm. Material angestellt und es wurde wie in Experiment 3 verfahren, aber das erste Produkt wurde nicht mit Alkohol behandelt, sondern sogleich mit Baryt während einer Stunde gekocht. Die resultirende Masse wurde sodann mit kochendem Alkohol erschöpft. Aus dem trocknen Barytsalze wurde das gefärbte Salz 4 durch Aether ausgezogen. Das Barytsalz, in Natronsalz verwandelt und getrocknet, gab jetzt an Aether nichts ab. Die in heissem Alkohol lösliche Materie wurde durch Aether getrennt.

In Experiment 5 und 6 wurden jedesmal 10 Grm. Phrenosin zersetzt und die Produkte, wie oben berichtet, getrennt. Zuletzt wurden alle Produkte mit ihren Congeneren vereinigt und zu ihrer weiteren Trennung und Reinigung vorgeschritten.

Die Salpetersäurelösungen wurden, nachdem sie auf Ammoniak und Alkaloïde mit negativem Resultat geprüft worden waren und mit Phosphormolybdänsäure keine Spur von Reaction gegeben hatten, zur Trockne verdampft, und hinterliessen eine weisse, krystallisirte Masse. Nach Ausweis der Krystalle, der Reactionen und der Elementaranalyse war dieser Rückstand reine Schleimsäure.

Bemerkungen über den chemolytischen Process und die Trennung seiner Produkte.

Ich betrachtete die Zersetzung des Phrenosins als vollendet, wenn nichts mehr davon sichtbar war, das Schäumen aufhörte und die geschrumpfte, schwimmende Masse der Produkte sich zusammengezogen hatte und ganz weich und plastisch war; alles dies fand unterhalb des Kochpunktes des Wassers statt und wurden dabei nur ganz geringe Mengen rothen Dampfes entwickelt. Unter diesen Umständen blieben die Produkte beinahe farblos, und es wurde nur wenig von der Säure (Nr. 4) gebildet. Kochte ich dagegen die Mischung längere Zeit, so entwickelten sich viel rothe Dämpfe und es entstand relativ viel dunkelgelbes, harziges Produkt. Man kann ver-

muthen, dass im Anfang der Reaction die durch Oxydation der Cerebrose gebildete salpetrige Säure mit dem Stickstoffradical reagirt, und dass der Stickstoff sowohl des Amids, als der salpetrigen Säure im freien Zustand entweichen und das anfängliche Aufschäumen bedingen. Wenn die Mischung, nachdem die erste Reaction vorüber ist, gekocht wird, so entstehen zwei verschiedene Reactionen; die eine ist die Oxydation der Cerebrose, die andere die der Neurostearinsäure und des Phrenylins. Die Säure wird nicht sehr angegriffen, aber das Phrenylin wird so sehr alterirt, dass man die Reaction, für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung, vermeiden muss. In jedem Falle müssen alle Produkte getrennt werden, ehe man die Behandlung mit Salpetersäure an den einzelnen ausführt. Denn die Salpetersäure muss verdampft werden, um die Schleimsäure zu erhalten, und im Falle die übrigen Produkte oxydirt und, wie die Thatsachen andeuten, eine Anzahl von Produkten weiterer Zersetzung liefern würden, so wäre die Schleimsäure wohl mit mehreren neuen Produkten gemischt, und es würde viel Arbeit und bedeutendes Material erforderlich sein, um dieselben trennen und studiren zu können.

Die Trennung der ungelösten Produkte der Chemolyse bleibt immer schwierig. Vermeidet man die erste Auflösung in Alkohol, so bindet der wässrige Baryt zwar alle Neurostearinsäure und die sich roth färbende Säure bleibt ebenfalls gebunden und wird nachher als Barytsalz leicht durch Aether oder Benzol ausgezogen. Allein ein Theil des Phrenylins bleibt in den Salzen und wird daraus durch Aether oder Alkohol nicht entfernt. Zersetzt man nun das Barytsalz und zieht die Neurostearinsäure mit Aether aus, so bleibt dieses Phrenylin als gelatinöse, durchscheinende Masse in der sauren Lösung suspendirt und wird später durch Filtration erhalten, ein Teil geht mit der Neurostearinsäure in den Aether über, möglicher Weise vermittelst des Beistandes von etwas Salzsäure. Wenn diese concentrirte Aetherlösung nur mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt wird, so wird sie trüb und setzt auch geringe Portionen der gelatinösen Materie ab, welche nun in dem Waschwasser suspendirt bleibt, während der Aether klar wird. Durch Wiederholung dieser Behandlung erhält man zuletzt eine Aetherlösung der Neurostearinsäure, die kein

Phrenylin mehr enthält. Unterlässt man die Reinigung der Säure in diesem Stadium, so folgt die Trübung in alle lösliche Salze, aus denen sie nicht zu entfernen ist. Der gelatinöse Zustand des Phrenylins ist wohl eine Hydratirung; wird die Gelatine getrocknet und in Alkohol gelöst, so krystallisirt Phrenylin und wird nach dem Trocknen als kreideartige Masse, gerade wie das Hauptprodukt, erhalten.

Beim Ausziehen des rothen Barytsalzes (Nr. 4) mit Aether geht auch ein wenig weisses Barytsalz in Lösung, welches später in Benzol unlöslich bleibt.

Ich fürchte, dass diese Details dem Leser ermüdend erscheinen können, habe jedoch diese Sorge Angesichts der Schwierigkeit der Processe, der Kostbarkeit des Materials und der zu seiner Bereitung nöthigen Arbeit der Betrachtung untergeordnet, dass künftige Bearbeiter mir vielleicht für die Mittheilung desselben Dank wissen werden.

Die Neurostearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$.

Diese Säure, aus Phrenosin durch Salpetersäure, wie oben beschrieben, erhalten, hat alle Eigenschaften der durch Baryt oder Schwefelsäure aus Phrenosin erhaltenen Säure. Sie bleibt nach Abdestilliren des Aethers, wenn heiss, als ölige Flüssigkeit zurück und krystallisirt aus Aether besser als aus Alkohol. Auf Wasser gekocht schmilzt sie nicht zu klarem Oel, sondern ist weich, undurchsichtig und offenbar hydratirt. Wenn man sie für sich schmilzt und lange im Wasserbad geschmolzen hält, färbt sie sich allmählich und giebt dann wieder etwas in Aether und in Benzol lösliches Barytsalz. Auch die Säure, aus löslichen Salzen durch Mineralsäure als weisse käseartige Masse gefällt, wird bei 95° nicht flüssig und nicht klar beim Kochen mit reinem Wasser. Aus Aether krystallisirt, schmilzt sie äusserlich bei 84° und fliesst im Röhrchen bei 85,5°. In viel Weingeist gelöst, erstarrt sie beim Abkühlen zu einer Gelatine. Salze dieser Säure sind gerade so schwer in reinem Zustande zu erhalten, wie die der reinsten, aus dem Aethyläther erhaltenen Säure. Es ist daher diese aus Phrenosin durch Salpetersäure abgeschiedene Säure mit der von mir beschriebenen Neurostearinsäure identisch und sie ist nicht mit gewöhnlicher Stearinsäure vom Schmelzp. 69,2° zu verwechseln,

denn sie schmilzt bei 84° und erstarrt bei 83° mit bedeutendem Schrumpfen des Volums beim Abkühlen.

Phrenylin, das stickstoffhaltige Produkt der Chemolyse des Phrenosins durch Salpetersäure und seine Nebenprodukte.

Der Körper wird aus seiner alkoholischen Lösung in voluminösen, weissen Massen abgesetzt, welche die ganze Lösung erstarren machen; unter dem Mikroskop sieht man nur gekrümmte Nadeln, welche die Umrisse von kleinen Schüppchen darstellen. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bleibt der Körper als kreideweisse, leicht pulverisirbare Masse und diese schmilzt allmählich zwischen 115° und 130° und geht dabei durch Stadien von Erweichung, die von Zähigkeit bis zu Flüssigkeit gehen; der letzte Zustand wird bei 130° und darüber erhalten. Nach dem Abkühlen hat man eine sehr harte, durchscheinende, harzige Masse vor sich, welche unter Nadeln oder Messern in allen Richtungen bricht und sich leicht pulvern lässt. Bei der Verbrennung giebt sie 2,0% Stickstoff, ein Resultat, welches ich sogleich näher betrachten werde.

Der Körper giebt die Oleocholid-Reaction in besonderer, bisher nicht beobachteter Weise. Die durch Zuckersyrup und Vitriolöl hervorgebrachte Purpurfarbe erscheint langsam und ist an Partikeln befestigt, oder besteht aus Partikeln und ist nicht in Lösung. Sie erfordert ein Wenig Wasser zu ihrer Bildung sowohl als Lösung, wie aus Folgendem ersichtlich ist. Wenn man auf die zur Reaction bestimmte Mischung haucht, so erscheint die Farbe an den dünnen Lagen der Mischung zunächst; Berührung mit frischem Vitriolöl zerstört die Farbe sogleich durch Dehydration. Die hydratirte Farbe ist leicht löslich in feuchtem Chloroform; setzt man aber zu dieser purpurnen Lösung Vitriolöl, so fällt der Farbstoff als Niederschlag und hängt am Glas als zähes purpurnes Harz, giesst man nun das farblose Chloroform und die Schwefelsäure ab und setzt neues feuchtes Chloroform zu, so löst sich der Farbstoff mit der bekannten Purpurfarbe darin auf.

Der Stickstoffgehalt und die Oleocholid-Reaction beweisen,

dass das Phrenylin das Produkt des Radikals ist, welches bei der Chemolyse des Phrenosins durch Schwefelsäure Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2$, liefert. Die Neurostearinsäure giebt die Oleocholid-Reaction nicht. Der Betrag an Stickstoff im Hauptprodukt Phrenylin ist als Gas zu 2,0% bestimmt worden, das ist wenig mehr als Phrenosin enthält, in welchem 1,997% gefunden sind. Wäre alle Cerebrose und alle Neurostearinsäure von dem Phrenosin abgespalten worden, so hätte der Rückstand ungefähr soviel Stickstoff wie das Sphingosin enthalten sollen, nämlich 4,91%. Der neue Körper enthält demnach weniger als die Hälfte des Stickstoffes, welchen er hätte enthalten sollen oder können, wenn kein Stickstoff verloren worden wäre. Dieser mangelnde Stickstoff ist wahrscheinlich als Gas während der Chemolyse abgeschieden worden.

Das Produkt ist nicht Phrenosin und enthält kein Phrenosin. Seine Krystallisation in Nadeln, seine schnelle Abscheidung aus heissem Alkohol, seine allmähliche Erweichung und Schmelzung zwischen 115° und 130° zu einem flüssigen Oel, die Erstarrung dieses Oeles zu einer harten, brüchigen, pulverisirbaren Materie sind ebenso viele Eigenschaften, welche Phrenosin nicht besitzt. Phrenosin schmilzt erst bei 176° mit Zersetzung, unter Entweichen von Wasser mit Kochen, unter Schwärzung und Verwandlung in einen Karamel, welcher in Weingeist unlöslich, in Aether löslich ist; bei der Temperatur, bei welcher Phrenylin schmilzt, ist Phrenosin ganz unverändert. Auch gegenüber der Oleocholid-Reaction verhalten sich die Körper ganz verschieden; Phrenylin erfordert Zuckersyrup zu ihrer Erscheinung, Phrenosin wird purpurn mit Vitriolöl allein, ohne Zuckerzusatz; der Purpur des Phrenosins ist in wasserfreiem Chloroform löslich, der des Phrenylins nicht.

Phrenylin ist scheinbar ein neutraler Körper, obwohl vielleicht von Salzsäure zur Auflösung in Aether disponirt; eine Verbindung mit Säure oder Alkali ist noch nicht erhalten worden. Es hält etwas Baryt zurück, einmal gefunden 4% Ba, ähnlich den Cerebrosiden, aber eine definitive Verbindung ist nicht dargestellt worden.

Kochender Aether in einer Atmosphäre von heissem Aetherdampf zieht einen weissen Körper aus, der dem in Aether löslichen Produkt 5 sehr ähnlich ist. Diese Materie

giebt die Oleocholid-Reaction, ist jedoch noch nicht näher erforscht. — Die gefärbte Säure unter 4 bedarf zu ihrer Isolirung weiterer Untersuchungen, ist aber jedenfalls ein sekundäres, vielleicht nitrirtes Produkt der Reaction.

Die Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.

Die bei der Chemolyse des Phrenosins erhaltene Salpetersäure-Lösung ist nach dem Abgiessen und Filtriren klar und farblos. Sie giebt weder Färbung noch Niederschlag mit Phosphormolybdänsäure und enthält weder Ammoniak noch zusammengesetztes Alkaloid. Beim Verdampfen zur Trockne hinterlässt sie die weisse, krystallisirte Säure in beinahe chemisch reinem Zustand. Ein Wenig Farbe wird durch die erste Mutterlauge beim Umkrystallisiren entfernt. Aus den 42 Grm. Phrenosin wurden etwas mehr als 3 Grm. reine Schleimsäure erhalten.

Mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,3386 Grm. 34,17% C und 4,72% H. Die Theorie der Schleimsäure fordert 34,28% C und 4,76% H. Das Produkt ist demnach, und allen Reactionen nach, reine Schleimsäure.

Die Schleimsäure entsteht durch Oxydation der Cerebrose, wie zuerst von Brown und Morris bewiesen worden ist, an Material, welches ich ihnen zur Disposition gestellt hatte. Dieselben Forscher bewiesen dabei, dass der Zucker, aus Phrenosin durch Chemolyse erhalten und von mir Cerebrose genannt, mit der Galactose identisch ist. Man könnte daher die Cerebrose Cerebro-Galactose nennen, um ihren Ursprung anzudeuten.

Das Experiment zeigt daher, dass die Schleimsäure nicht nur aus isolirter Cerebro-Galactose, sondern auch aus Phrenosin direkt erhalten wird.

Die ganze Untersuchung bestätigt daher vollkommen die Theorie des Phrenosins, welche ich demselben in meinem Werke über die chemische Constitution des Gehirns zugesprochen habe. Bei der Chemolyse mit verdünnter Schwefelsäure geht es, $C_{41}H_{79}NO_8$, unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser, rein auf in Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2$, Neurostearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ und Cerebrose oder Cerebro-Galactose $C_6H_{12}O_6$. Bei Zersetzung mit kaustischem Baryt entsteht Neurostearinsäure, der Rest

bleibt als Psychosin, $C_{23}H_{45}NO_7$, zusammen; wenn diese Base sich theilweise spaltet, entsteht Sphingosin, das sich dem Psychosin beimischt, während die Cerebrose karamelisirt und zerstört wird. Bei Zersetzung mit Vitriolöl in Alkohol giebt das Phrenosin Neurostearin-Aethyläther, $C_{20}H_{40}O_2$, und Psychosin. Bei der Chemolyse mit Salpetersäure endlich giebt es Neurostearinsäure, Schleimsäure (Produkt aus der Cerebrose) und Phrenylin, Produkt aus dem stickstoffhaltigen Radikal Sphingosyl mit Nebenprodukten aus demselben.

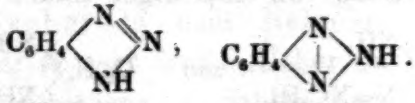
Mittheilungen aus dem chemischen Institut zu Marburg.[1])

I. Zur Constitution der Azimide;

von

Th. Zincke und Br. Helmert.

Für die von Griess als Azimide bezeichneten Verbindungen sind bekanntlich zwei Auffassungen geltend gemacht worden; Kekule[2]) betrachtet sie als unsymmetrische Verbindungen, Griess[3]) dagegen als symmetrische:



Kekule, Griess.

Griess stützte seine Ansicht auf verschiedene Versuche, deren Bedeutung nicht in Abrede gestellt werden konnte, seine Formel trat in den Vordergrund und würde diesen Platz auch jetzt wohl noch behaupten, wenn nicht Thatsachen bekannt geworden wären, welche mit ihr schwer in Einklang zu bringen waren.

Wie Zincke und Lawson[4]) beobachteten, entstehen bei der Oxydation von o-Amidoazoverbindungen Produkte,

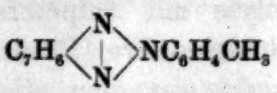
---

[1]) Beide Mittheilungen sind der Redaction der Berl. Ber. am 23. December v. J. eingereicht worden, aber zurückgewiesen, weil das experimentelle Material fehle. Th. Zincke.

[2]) Lehrbuch 2, 739.

[3]) Ber. 15, 1878. [4]) Das. 18, 3132.

welche den Azimiden von Griess nahe stehen mussten; aus o-Amidoazotoluol erhielten sie z. B. die Verbindung $C_7H_6N_3C_7H_7$. Dieselbe Verbindung entsteht aber auch in glatter Reaction aus dem Diazoimid des o-Amidoazotoluols[1]), sie konnte also kaum anders als durch die Formel



ausgedrückt werden und musste den Griess'schen Azimiden zugezählt und vom Azimidotoluol abgeleitet werden.

Bei einem vergleichenden Studium[2]) dieser Verbindungen ergaben sich aber sofort bemerkenswerthe Unterschiede, das Azimidotoluol zeigte das Verhalten eines secundären Amins, es liess sich in ein tertiäres Amin und schliesslich in eine Ammoniumverbindung überführen, der andere Körper war dagegen indifferent. Als ausreichend konnten diese Versuche aber nicht gelten, da ein directer Vergleich unmöglich war, es gelang nicht, die Verbindung $C_7H_6N_3C_6H_4CH_3$ aus dem Azimidotoluol darzustellen. Diese Lücke ist von Zincke und Campbell[3]) durch Versuche in der Naphtalinreihe ausgefüllt worden, einerseits wurde Benzolazo-β-Naphtylamin oxydirt, andererseits o-Amido-β-Naphtylphenylamin der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen:

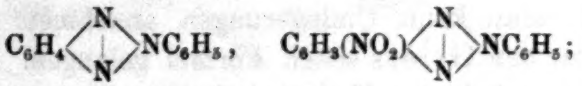
Die erhaltenen Verbindungen $C_{10}H_6N_3C_6H_5$ waren total verschieden, das Oxydationsprodukt war indifferent, während die aus dem Amin erhaltene Verbindung sich in eine Ammoniumverbindung überführen liess. Damit war der sichere experimentelle Beweis geliefert, dass eine mit den Azimiden isomere Reihe von Verbindungen existirt.

Später sind noch einige Repräsentanten dieser Reihe aufgefunden worden, so von Gattermann und Wichmann[4])

---

[1]) Ber. 19, 1452.
[2]) Zincke u. Lawson, Ann. Chem. 240, 110.
[3]) Ann. Chem. 255, 339.
[4]) Ber. 21, 1633.

das Anfangsglied der Reihe, von Willgerodt und Hermann[1]) ein Nitroderivat desselben



richtig interpretirt wurde die letztere Verbindung erst durch Kehrmann und Messinger.[2])

Zincke hat diese Verbindungen als Pseudoazimide bezeichnet, während Nietzki[3]) sie neuerdings symmetrische Azimide nennt, ein Name, der leicht zu Verwechslungen führen kann.

Obwohl die Pseudoazimide noch wenig untersucht sind, wird man doch angesichts ihrer Bildungsweise und der von Gattermann beobachteten Spaltung des Pseudoazimidobenzols in o-Phenylendiamin und Anilin nicht umhin können, ihnen die obigen Formeln zu geben. Dann aber können die Azimide nicht so constituirt sein, wie man es nach den Versuchen von Griess annehmen sollte, sie müssen vielmehr der Kekule'schen Formel entsprechen; die Existenz der Pseudoazimide lässt sich mit den Schlussfolgerungen von Griess nicht in Einklang bringen.

Welche Bedeutung diesen Folgerungen aber noch immer beigelegt wird, erhellt am besten aus den Worten, mit welchen E. Fischer in dem Nekrolog auf Griess die Azimide erwähnt; er sagt dort: „Ueber die Constitution dieser Körper sind verschiedene Ansichten geäussert worden, aber den besten Ausdruck scheint doch Griess in der Formel

und den Namen Azimidoverbindungen gefunden zu haben."

Dieser Ausspruch E. Fischer's zeigt, dass trotz der Auffindung der Pseudoazimide die Ansichten der Chemiker über die Natur der Azimide noch aus einander gehen, mag auch die Mehrzahl zur Zeit die Kekule'sche Formel für die richtige ansehen. Es liegen ja auch sonst noch mancherlei Beobachtungen vor, welche für diese letztere Formel sprechen,

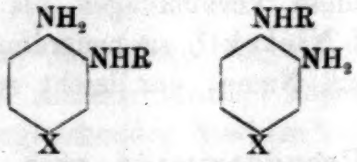
---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 267.

[2]) Ber. **25**, 898. [3]) Das. **28**, 2972.

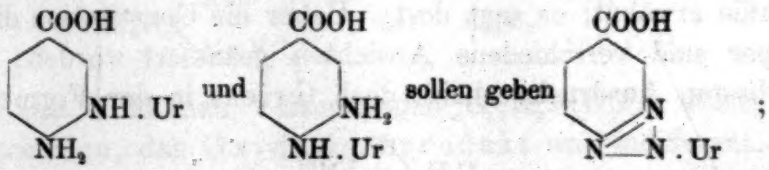
so die Arbeiten von Abt und Nölting[1]), von Finger[2]) und von Zacharias[3]), aber streng beweisend sind sie schliesslich auch nicht, man kann Umlagerungen annehmen und würde so wieder zu der Griess'schen Formel gelangen.

Die Richtigkeit der Kekule'schen Auffassung würde aber nachgewiesen sein, sobald es gelänge, aus Verbindungen vom Typus



zwei verschiedene Azimidoderivate darzustellen; die Griess'sche Formel muss dann unbedingt verworfen werden. Gelingt das aber nicht, entsteht aus beiden Verbindungen dasselbe Azimid, so gewinnt diese Formel bedeutend an Wahrscheinlichkeit, sicher begründet ist sie aber noch nicht, da Umlagerungen im entgegengesetzten Sinne möglich, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich sind.

Die eingangs angedeuteten Versuche von Griess bewegen sich nun auf diesem Gebiete; aus zwei den obigen Typen entsprechenden Amidouramidobenzoësäuren glaubt er ein und dieselbe Azimidouramidobenzoësäure erhalten zu haben:



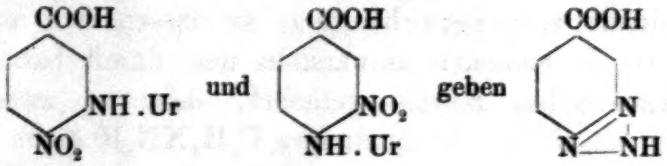
;

er nimmt eine Umlagerung, eine Wanderung der Uramidogruppe an, welche sich loslösen und mit dem Stickstoff der einwirkenden salpetrigen Säure verbinden muss.

Weniger wichtig ist eine andere Beobachtung von Griess: Aus zwei Nitrouramidobenzoësäuren entsteht beim Kochen mit Alkali dieselbe Azimidobenzoësäure

---

[1]) Ber. **20**, 2999.
[2]) Habilitationsschrift, Giessen 1894.
[3]) Dies. Journ. [2] **43**, 432.



Ist die erstere Beobachtung richtig, sind die aus den beiden Amidouramidosäuren entstehenden Azimidosäuren identisch, so wäre damit die Azimidfrage entschieden, aber diese Säuren scheinen nach Griess' eigenen Angaben so wenig charakteristisch zu sein, dass selbst ein Beobachter wie Griess sich hier hätte irren können.

Wir haben deshalb, als wir die Untersuchung der Azimide wieder aufnahmen, zunächst die ganze Arbeit von Griess über die Nitro- und Amidouramidobenzoësäuren wiederholt, es schien uns das eine dankbare Aufgabe zu sein, da Griess nur kurze Notizen veröffentlicht hat, eine ausführliche Publication ist nicht vorhanden.

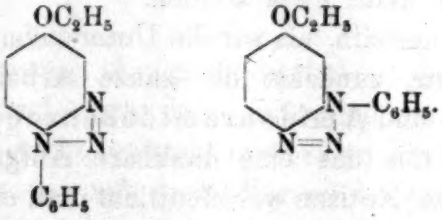
Diese Untersuchungen, über welche später ausführlich berichtet werden soll, haben als positives Resultat ergeben, dass die Azimidouramidobenzoësäuren nicht geeignet sind, die Frage nach der Constitution der Azimide zu entscheiden; ihre Eigenschaften sind derart, dass man nicht im Stande ist, die Identität der Säuren zu beweisen, sie schmelzen noch nicht bei 270° und geben auch keine charakteristischen Derivate, so ist es z. B. nicht gelungen, Salze oder Ester darzustellen, weil sie sich leicht unter Abspaltung der Uramidogruppe zersetzen.

Zur Entscheidung der angeregten Frage müssen also andere Verbindungen herangezogen werden, deren Azimide sich leicht und sicher vergleichen lassen.

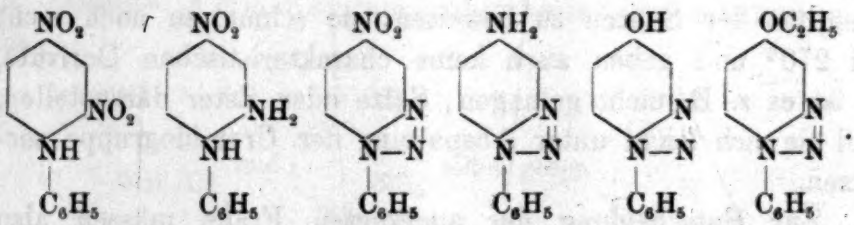
Nach solchen Verbindungen haben wir nun lange gesucht; auf den ersten Blick erscheint es leicht, isomere Körper darzustellen, welche den oben gegebenen Typen entsprechen. Das ist aber keineswegs der Fall; eine Verbindung ist allerdings leicht zugänglich, nicht aber die andere isomere. Schliesslich sind wir aber doch dadurch zum Ziel gekommen, dass wir, von verschiedenen Körpern ausgehend, zwei Azimide $C_6H_3(OC_2H_5)N_3C_6H_5$ dargestellt und diese, sowie ihre Jodalkyladditionsprodukte genau verglichen haben. Die

beiden Azimide sind verschieden, sie lassen sich auch in keiner Weise in einander umwandeln und damit haben wir den experimentellen Beweis geliefert, dass es zwei der Azimidreihe angehörige Verbindungen $C_6H_3XN_3R$ giebt. Eine Umlagerung im Sinne von Griess findet also bei der Bildung dieser Azimide nicht statt, sie können also nur so constituirt sein, wie es Kekule annimmt, die Griess'sche Formel kann nicht richtig sein.

Die beiden von uns dargestellten Azimide entsprechen den Formeln:



Die erstere Verbindung haben wir aus dem bekannten m-Dinitrodiphenylamin durch eine Reihe von Zwischenprodukten[1]) dargestellt; die folgende Zusammenstellung deutet diese leicht durchführbaren und leicht verständlichen Uebergänge an:

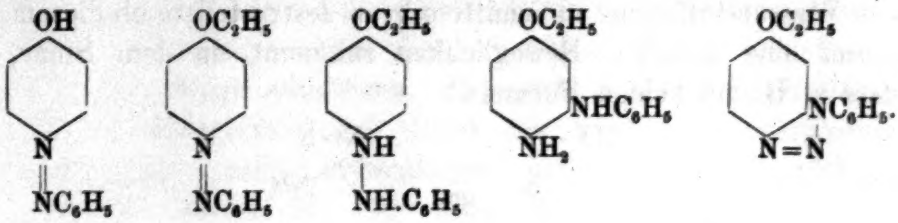


Das zweite Azimid wurde aus den Oxyazobenzol dargestellt, es ist bereits von Jacobson und Fischer[2]) genauer untersucht worden, wir können die Angaben derselben bestätigen; die folgenden Formeln zeigen die durchgeführten Uebergänge an.

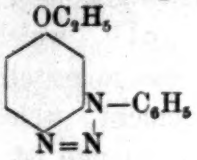
---

[1]) Einige dieser Verbindungen: das Nitroamidodiphenylamin, das aus diesem erhaltene Azimid, sowie die Amidoverbindung dieses letzteren, sind vor Kurzem auch von Nietzki (Ber. 28, 2969) dargestellt worden. Für das Azimid giebt Nietzki den Schmelzp. 107° an, wir fanden 167°.

[2]) Ber. 25, 998.



Vergleichung der beiden Azimidoverbindungen:

m - Verbindung:	p - Verbindung:
	
Schmelzp. 107°—108°.	Schmelzp. 99°.
Krystallisirt aus allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig, in Blättchen.	Krystallisirt aus allen Lösungsmitteln in gekrümmten Nadeln.
Eine gesättigte alkoholische Lösung giebt in Berührung mit der p-Verbindung zunächst keine Ausscheidung, dann aber Blättchen (107°—108°).	Eine gesättigte alkoholische Lösung giebt in Berührung mit der m-Verbindung keine Ausscheidung, beim Auskrystallisiren aber Nadeln (99°).
Das Jodmethyladditionsprodukt schmilzt bei 177° unter Zersetzung.	Das Jodmethyladditionsprodukt schmilzt bei 211° unter Zersetzung.

Ein aus Alkohol umkrystallisirtes Gemisch beider Verbindungen schmolz von 70°—75°.

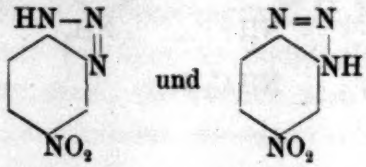
Werden die beiden Verbindungen in bekannter Weise[1]) zwischen zwei Deckgläschen geschmolzen, so wachsen die Krystalle zu beiden Seiten der Contactzone bis zur Berührung weiter und verfilzen sich schliesslich.

Im Anschluss an die obigen Versuche, welche darthun, dass zwei isomere Azimide $C_6H_3XN_3R$ existiren, haben wir die Frage zu erledigen gesucht, ob auch die einfachen Verbindungen $C_6H_3XN_3H$ dieselben Isomerierscheinungen zeigen, oder ob diese Verbindungen nur in einer Form existiren. Im letzteren Fall handelte es sich dann weiter darum, die Stellung

---

[1]) Lehmann, Krystallanalyse S. 14.

des Wasserstoffatoms zu ermitteln, resp. festzustellen, ob diesem Atom eine grössere Beweglichkeit zukommt, in dem Sinne, dass z. B. die beiden Formeln



als gleichbedeutend anzusehen sind, in welchem Fall zwei Methylderivate zu erwarten waren.

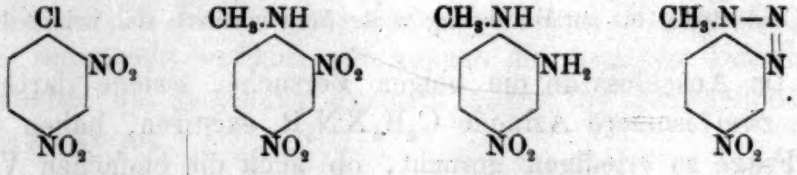
Die ersten Versuche nach dieser Richtung sind mit dem leicht zugänglichen Nitroazimidobenzol[1]), welchem eine der beiden obigen Formeln zukommen muss, angestellt worden.

Wir haben keine Beobachtung gemacht, welche dafür sprechen könnte, dass jenes Azimid ein Gemenge ist.

Um die Stellung des Wasserstoffatoms zu ermitteln, wurde das Azimid in die Methylverbindung übergeführt und diese mit der aus Dinitrochlorbenzol dargestellten verglichen.

Das Nitroazimid wurde zunächst in die Azammoniumverbindung $C_6H_3(NO_2)N_3(CH_3)_2J$ verwandelt und diese durch vorsichtiges Erhitzen zersetzt. Jodmethyl spaltet sich ab und die Verbindung $C_6H_3(NO_2)N_3CH_3$ entsteht. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt, bildet dieselbe schwach bräunlichgelbe Nadeln, welche bei 161° schmelzen.

Die Umwandlung des Dinitrochlorbenzols in das Nitromethylazimidobenzol geschah in der Weise, dass dasselbe durch Behandeln mit Methylamin in Dinitromethylanilin übergeführt, dieses dann reducirt und mit salpetriger Säure behandelt wurde.



[1]) Dieses zuerst von A. W. Hofmann dargestellte Azimid ist jetzt von Mögenburg ausführlicher untersucht worden (Inaug.-Dissert., Marburg 1895), welcher auch Chinon- und Ketoderivate dieses Azimids dargestellt hat. Die Untersuchungen der Azimide werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt, ebenso die der Pseudoazimide.

Das so dargestellte Methylazimid schmolz ebenfalls bei 161° und unterschied sich in keiner Weise von dem auf directen Wege erhaltenen. Es wurde in das Azammoniumjodid übergeführt und dieses mit dem direct dargestellten verglichen, beide krystallisiren in gelben, etwas röthlichen Nadeln, welche bei 170° unter Zersetzung schmelzen. Die Methylverbindungen sind also identisch, und daraus ergiebt sich, dass das Nitroazimidobenzol der ersten Formel entspricht, es enthält das Wasserstoffatom in p-Stellung zur Nitrogruppe.

Wir wollen aber nicht unerwähnt lassen, dass die Mutterlaugen von der Reinigung des aus dem Nitroazimid dargestellten Methylderivates eine niedriger schmelzende Verbindung enthielten. In reinem Zustand liess sie sich nicht darstellen, der Schmelzpunkt wurde nicht constant, auch schieden sich beim Umkrystallisiren immer wieder kleine Mengen des bei 161° schmelzenden Methylats ab. Wahrscheinlich handelt es sich hier nur um kleine Verunreinigungen, nicht, wie wir anfangs glaubten, um die isomere Methylverbindung, welche neben der beschriebenen hätte entstehen müssen, wenn das Nitroazimidobenzol eine Gemenge wäre oder als tautomere Verbindung zu reagiren vermöchte.

Um Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir versucht, diese isomere Verbindung (NO_2 und NCH_3 in Metastellung) auf verschiedenen Wegen zu gewinnen, bis jetzt aber ohne Erfolg.

Thatsächlich ist nur eine Methylverbindung aus dem Nitroazimidobenzol erhalten worden, dasselbe erscheint also einheitlich. Ebenso wird es bei anderen ähnlichen Azimiden, z. B. bei der Azimidobenzoësäure, sein, Verbindungen $C_6H_3XN_3H$ werden nur in einer Form existiren.

Die Stellung des Wasserstoffatoms wird dann aber wohl von der Natur des Substituenten abhängen. Diese Frage lässt sich experimentell nicht leicht entscheiden, da die nöthigen Verbindungen vorläufig noch schwer oder gar nicht zugänglich sind.

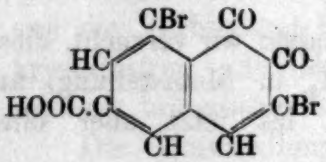
II. Ueber die Umwandlung von Bromprotocatechusäure in eine Dibrom-o-Naphtochinoncarbonsäure;

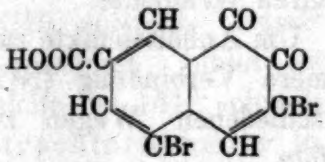
von

Th. Zincke.

Bei Versuchen, die Monobromprotocatechusäure durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) in eine Brom-o-Benzochinoncarbonsäure überzuführen, bin ich zu sehr merkwürdigen Resultaten gelangt; die Oxydation vollzieht sich in complicirter Weise, es entsteht weder jene Säure noch Brom-o-Benzochinon, sondern eine Verbindung von der Formel $C_{11}H_4Br_2O_4$. Die oxydirende Wirkung der Salpetersäure führt also einen synthetischen Process, eine Condensation herbei.

Die Natur jener Verbindung $C_{11}H_4Br_2O_4$, welche mir lange zweifelhaft war, ist jetzt durch eine Untersuchung, die ich mit meinen Assistenten Dr. M. Schmidt und Dr. B. Francke ausgeführt habe, aufgeklärt worden; die Verbindung ist eine Dibrom-o-Naphtochinoncarbonsäure, ausdrückbar durch eine der beiden folgenden Formeln:





sie kann bezeichnet werden als 3.8-Dibrom-1.2-naphtochinon-6-carbonsäure, wenn die erstere Formel die richtige ist.

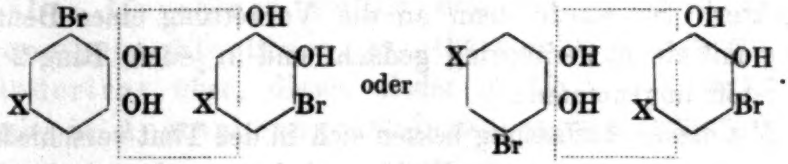
Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln haben wir noch nicht treffen können, obwohl wir zahlreiche Umwandlungsprodukte dargestellt und die Säure auch weitgehend abgebaut haben. Ebenso wenig ist es möglich gewesen, den Vorgang der Condensation aufzuklären, wir wissen zur Zeit noch nicht, ob Zwischenprodukte entstehen. Anscheinend ist letzteres nicht der Fall; die Reaction selbst verläuft sehr energisch und ist auch durch Abkühlen schwer zu mässigen. In Folge dessen bleibt die Ausbeute an der neuen Verbindung beträchtlich hinter der berechneten zurück, ein grosser Theil

der Bromprotocatechusäure wird weitgehend, meist zu Oxalsäure, oxydirt und nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten ist es möglich, 35 %—36 % der theoretischen Menge zu gewinnen.

Einige Aehnlichkeit hat der hier eintretende Vorgang mit der Umwandlung des R-Pentenderivats, $C_5Cl_6(OH)COOH$, in Perchlorindon, C_9Cl_6O[1]); in diesem Falle ist aber die Anwendung eines Oxydationsmittels nicht nöthig, die Condensation vollzieht sich schon beim Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure. Nach neueren Versuchen, über welche ich bald berichten kann, entsteht zunächst ein Zwischenprodukt $C_{10}Cl_8O_2$ und erst dieses giebt das Inden C_9Cl_6O. Verständlicher ist der Vorgang durch diese Beobachtung kaum geworden.

Bei der Bildung eines Naphtalinderivats aus einem Benzolderivat müssen natürlich 2 At. Kohlenstoff in irgend einer Form austreten, hier wohl als Oxalsäure, und die übrig bleibende viergliedrige Kette lagert sich dann an den intacten Benzolring an, welcher 2 At. Wasserstoff oder sonstige einwerthige Substituenten abgiebt, in unserem Fall 2 OH-Gruppen.

Legt man die oben gegebenen Formeln als richtig zu Grunde, so lässt sich der Condensationsvorgang durch das folgende Schema, in welchem X = COOH ist, darstellen.

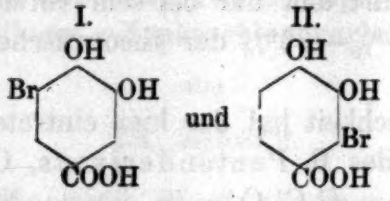


Wie sich aus diesen Formeln ergiebt, nehmen wir in der Bromprotocatechusäure das Brom in Metastellung zum Carboxyl und zu dem einen Hydroxyl an. Diese Annahme ist keine willkührliche, die Untersuchung des Condensationsproduktes hat mit Sicherheit ergeben, dass ein β-Naphtochinonderivat vorliegt, welches ein Bromatom in der zweiten β-Stellung enthält. Daraus folgt, dass auch die Bromprotocatechusäure das Brom in gleicher Stellung, also benachbart zum OH enthält.

---

[1]) Zincke u. Günther, Ann. Chem. 272, 243.

Zwei Formeln sind dann für diese Säure möglich:



Nach Versuchen, welche allerdings noch in grösserem Massstab wiederholt werden müssen, ist nun die Methoxyverbindung unserer Säure verschieden von derjenigen, welche sich aus Opiansäure mit Hülfe von Amidoveratrumsäure[1]) darstellen lässt. Es würde ihr somit die Formel I zukommen, da die Amidoveratrumsäure, was die Stellung der Substituenten angeht, der Formel II entspricht. Auf Grund der bei Substitutionen beobachteten Regelmässigkeiten erschien uns diese Eormel auch von vornherein als die wahrscheinlichste.[2])

Was die Untersuchung der Verbindung $C_{11}H_4Br_2O_4$ angeht, so hat sie grössere Schwierigkeiten bereitet, als man annehmen sollte. Wir beobachteten zwar bald, dass die Sauerstoffatome nicht gleiche Functionen ausübten, waren aber nicht im Stande, sofort das Vorhandensein einer COOH-Gruppe nachzuweisen, die Verbindung hatte ausgeprägten Chinoncharakter. So wurde denn an die Verkettung eines Benzolringes mit einem Pentenring gedacht und in jedem Ring 2 At. Sauerstoff angenommen.

Mit dieser Auffassung liessen sich in der That verschiedene Umsetzungen recht gut in Einklang bringen, aber doch nicht alle, und als wir beim Abbau der Verbindung schliesslich ein Derivat erhielten, welches mit Alkali eine Tricarbonsäure, nämlich Bromtrimellithsäure lieferte, konnten wir über das Vorhandensein von COOH in der ursprünglichen Verbindung nicht zweifelhaft sein, obwohl wir weder Ester noch Salze in Händen hatten.

---

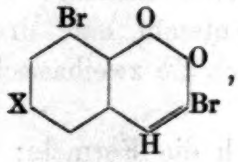
[1]) Kuhn, Ber. 28, 809.

[2]) Eine dritte Bromprotocatechusäure, resp. Bromveratrumsäure scheint aus der Protocatechusäure mit Hülfe der Nitroverbindung darstellbar zu sein.

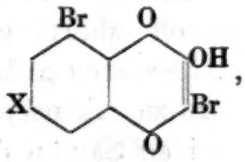
Bei der Untersuchung haben wir uns an die Erfahrungen gehalten, welche in hiesigem Institut in reichem Maasse bei der Bearbeitung von Naphtalin-, Inden-, Hydrinden- und Acetophenonderivaten gesammelt worden sind, welche auch sonst schon, z. B. bei der Untersuchung des Cochenillefarbstoffes mit bestem Erfolg verwerthet worden sind.[1])

Von den zahlreichen Umwandlungen heben wir hier die wichtigsten hervor, lassen aber das umfangreiche experimentelle Material einstweilen bei Seite.

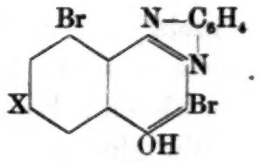
Interessant ist zunächst das Verhalten der Verbindung $C_{11}H_4Br_2O_4$ gegen Alkali, einerseits reagirt sie hier ganz wie Brom-β-naphtochinon, andererseits wie ein spaltbares Diketon; bei der ersteren Reaction entsteht ein Bromoxyderivat, welches der Parareihe angehört, wie sich leicht durch Eurhodolbildung nachweisen lässt.



$C_{11}H_4Br_2O_4$ [2])



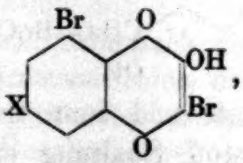
Oxychinon



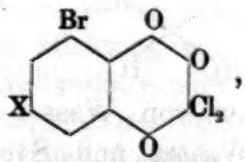
Eurhodol.

Durch diese Uebergänge wird die Stellung des Broms in dem einen Ring nachgewiesen.

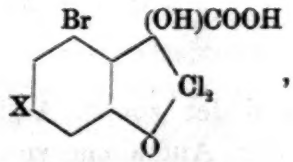
Das Oxychinon verhält sich nun genau so wie das Bromoxynaphtochinon, es geht durch Chlor in ein Triketoderivat über, dieses wieder in Hydrindenderivate, welche in Acetophenoncarbonsäuren übergeführt werden können.



Oxychinon



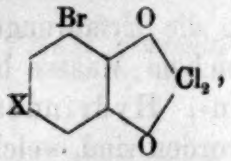
Chlorprodukt



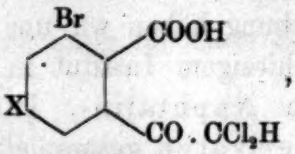
Spaltungsprodukt

[1]) v. Müller u. Rohde, Ber. 26, 2647.

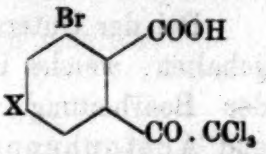
[2]) X = COOH. An Stelle dieser Formel hätte auch die andere benutzt werden können, da die Stellung von Br und COOH im zweiten Kern noch nicht sicher erwiesen ist.



Oxydationsprodukt

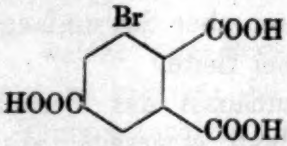


Alkaliprodukt



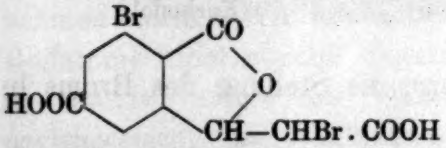
Chlorkalkprodukt.

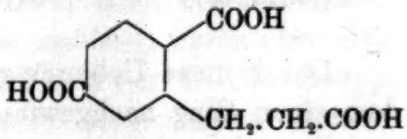
Die letzte Verbindung liefert mit Alkali Chloroform und Bromtrimellithsäure:



Ausser zu dem Oxychinon führt die Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $C_{11}H_4Br_2O_4$ noch zu einer zweibasischen Säure $C_{11}H_6Br_2O_6$, welche bei der Oxydation mit Chlorkalk in Bromtrimellithsäure übergeht. Beim Behandeln mit Natriumamalgam wird alles Brom eliminirt und gleichzeitig 2 At. Wasserstoff addirt, es entsteht eine dreibasische Säure $C_{11}H_{10}O_6$; hierdurch giebt sich die zweibasische Säure als eine Lactonsäure zu erkennen.

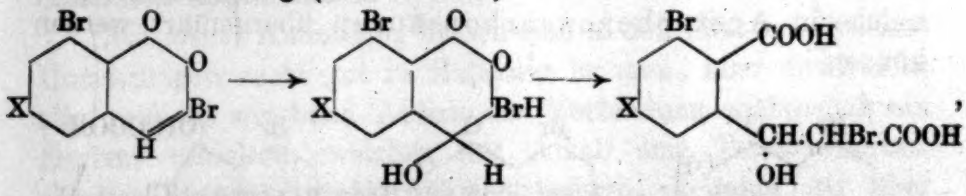
Wir glauben diese beiden Säuren durch die Formeln:





ausdrücken zu dürfen.

Die Bildung der Lactonsäure erhellt aus der folgenden Zusammenstellung (X = COOH):



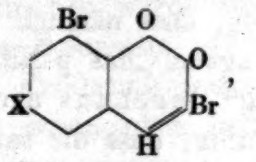
es findet zuerst Addition von Wasser statt und dann tritt unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff Spaltung ein. Der nöthige Sauerstoff dürfte aus der Luft stammen.

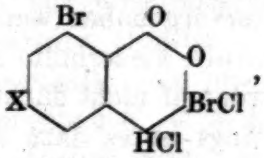
Mit dem Brom-β-naphtochinon ist eine derartige Umwandlung, wenn auch nicht mit Alkali, so doch mit Chlorkalk gelungen.[1])

[1]) Zincke u. Schmidt, Ber. 27, 733.

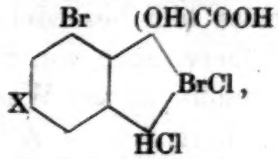
Die obige Lactonsäure ermöglicht vielleicht die Stellung des einen Bromatoms festzustellen, also eine Entscheidung zwischen den beiden eingangs gegebenen Formeln zu treffen. Gelingt es, das Lacton durch Reduction, ohne dass Brom aus dem Kern austritt, in eine dreibasische Säure überzuführen, so wird man durch das Verhalten dieser Säure bei der Esterbildung entscheiden können, ob das Brom neben dem Carboxyl oder neben der längeren Seitenkette sich befindet.

Die Verbindung $C_{11}H_4Br_2O_4$ lässt sich aber auch, ohne sie vorher mit Alkali zu behandeln, in Hydrinden- und auch in Indenderivate überführen, sie verhält sich in dieser Beziehung durchaus wie Chlor- oder Brom-β-naphtochinon. Beim Behandeln mit Chlor werden 2 At. Chlor aufgenommen, die so entstehende Verbindung spaltet sich leicht und geht in eine Hydrindenverbindung über, welche sich einerseits oxydiren lässt, andererseits beim Kochen mit Wasser ein Indenderivat liefert, welches wieder Halogen zu addiren vermag.

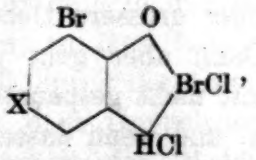




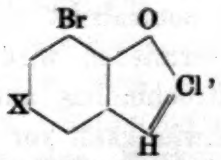
Chlorprodukt



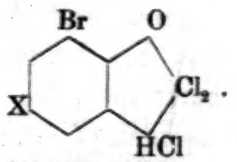
Spaltungsprodukt



Oxydationsprodukt



Aus dem Spaltungsprodukt durch Kochen mit Wasser



Chloradditionsprodukt.

Ob es möglich sein wird, den hier beschriebenen Uebergang eines Benzolderivats in ein Naphtalinderivat durch Oxydation mit Salpetersäure zu verallgemeinern, erscheint uns fraglich. Alle nach dieser Richtung hin mit Halogenderivaten des Brenzcatechins, der Gallussäure oder Gemischen dieser mit Bromprotocatechusäure angestellten Versuche haben ein negatives Resultat ergeben. Einige Aussicht auf Erfolg bietet nur die Protocatechusäure selbst.

An Stelle von Salpetersäure andere Oxydationsmittel anzuwenden, geht nicht; mit Königswasser erzielt man allerdings bei der Bromprotocatechusäure einen sehr schönen Körper, der aber kein Naphtalinderivat zu sein scheint.

Marburg, im Januar 1896.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXI. p-Nitrochinolin und p-Amidochinolin;

von

Ad. Claus und L. Schnell.[1])

Zur Darstellung von grösseren Mengen p-Nitrochinolin, wie wir deren für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen bedurften, hat sich kein anderer Weg finden lassen, als der der Synthese aus p-Nitroanilin, wie er zuerst von La Coste[2]) eingeschlagen worden ist. — In Betreff speciellerer Angaben über die Ausführung der einzelnen Operationen verweisen wir auf die erwähnte Dissertation Schnell's[3]), und nur das Eine muss hier besonders hervorgehoben werden, dass nämlich die frühere, auch von Schnell wiederholte Angabe, „das p-Nitrochinolin sei mit Wasserdampf nicht flüchtig" durchaus nicht richtig ist. — Allerdings ist es dazu nöthig, dass die saure Reactionsflüssigkeit, wie man sie bei der Synthese erhält, ziemlich genau mit Alkali neutralisirt und jeder grössere Ueberschuss des letzteren vermieden wird. Dann aber geht das Uebertreiben des p-Nitrochinolins auch mit nicht gespanntem Wasserdampf ohne Schwierigkeit vor sich, und wenn dasselbe auch nicht gerade als rasch erfolgend bezeichnet werden kann, vielmehr verhältnissmässig grosse Mengen Flüssigkeit beansprucht, so repräsentirt es doch, wie überhaupt in den meisten Fällen, in denen es sich um die Gewinnung übertreibbarer Substanzen aus verharzten Rohmaterialien handelt, so auch hier bei der Verarbeitung des rohen p-Nitrochinolins das empfehlenswertheste und einfachste Mittel, um ohne fühlbaren Verlust direct ein nahezu reines Präparat zu gewinnen.

Von noch nicht untersuchten Eigenschaften des p-Nitrochinolins war es für uns aus später näher zu erörternden

---

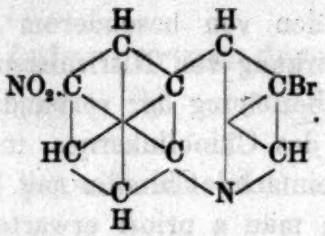
[1]) Ludwig Schnell, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1894.

[2]) Ber. 16, 670.

[3]) S. 8 ff.

Gründen von besonderem Interesse, sein Verhalten bei der Einwirkung von Nitrirungsmitteln kennen zu lernen. Bei der Metabeziehung der vorhandenen p-Nitrogruppe zur Orthostellung des Chinolinkernes, in welche ja bekanntlich auch schon das einfache Chinolin mit Vorliebe den Nitrorest aufnimmt, sollte man a priori erwarten, dass eine Weiternitrirung des p-Nitrochinolins mit Leichtigkeit erfolgen und glatt zu dem o-p-Dinitroderivat führen würde. In der That trifft diese Voraussetzung aber nicht im entferntesten zu, vielmehr scheint eine Weiternitrirung des p-Nitrochinolins überhaupt mit den für gewöhnlich zugänglichen Nitrirungsmitteln nicht einzutreten, wenigstens sind alle unsere in dieser Beziehung wiederholt angestellten Versuche von durchaus negativem Erfolg geblieben, und selbst nach mehrstündigem Erhitzen mit den stärksten, bis zu 30% Schwefelsäureanhydrid enthaltenden Nitrirungsgemischen wurde stets nur unverändertes p-Nitrochinolin mit dem Schmelzp. 149° wieder erhalten. — Wenn man hiermit die Erfahrung zusammenhält, dass einerseits das Chinolin — wie schon oben hervorgehoben — sich ebenso leicht in die o-Nitroverbindung überführen lässt, wie andererseits das p-Nitroanilin in den Orthostellen zur Amidogruppe weiternitrirt wird, so lässt sich nicht verkennen, dass in diesem einfachen Fall durch die Combination eines (paraständigen) Nitrorestes mit dem Doppelring des Chinolinkernes auf die Reactionsfähigkeit des Moleküles eine Wirkung hervorgebracht ist, welche gegenüber dem Verhalten der einfachen Verbindungen immerhin auffallen muss. Und offenbar ist hier wieder eines von den interessanten und wichtigen Beispielen gewonnen, welche beweisen, wie am Chinolinkern unter Umständen für bestimmte Substitutionsvorgänge Beziehungen zur Geltung kommen, welche in den gewöhnlichen sogenannten Orientirungsregeln keinen Ausdruck finden. — Ich werde in diesem, wie in den folgenden Aufsätzen über neue Chinolinderivate noch wiederholt Gelegenheit haben, ähnliche, von den gewohnten abweichende, überraschende Reactionserscheinungen hervorzuheben.

β-Brom-p-nitrochinolin:



Im Gegensatz zu den bei den Nitrirungsversuchen gemachten Beobachtungen geht die Bromeinführung durch Substitution in das Nitrochinolin nach dem Claus-Collischon'schen Verfahren leicht vor sich und sie erfolgt, die richtige Ausführung der Reaction vorausgesetzt, im Ganzen nicht weniger glatt und durchaus in dem gleichen Sinn, wie die Bromirung des unsubstituirten Chinolins oder vieler anderer substituirter Chinoline[1]), welche zugleich doch auch der directen Nitrirung leicht zugänglich sind; ein Einfluss der paraständigen Nitrogruppe auf diesen Substitutionsvorgang macht sich, kann man sagen, in keiner Weise geltend.

Wird in die Auflösung von p-Nitrochinolin in Chloroform trocknes Bromwasserstoffgas eingeleitet, so scheidet sich das in Chloroform nahezu unlösliche

bromwasserstoffsaure Salz: $p\text{-}NO_2.C_9H_6N.HBr$ in Form eines farblosen, schweren Krystallpulvers aus, welches aus kleinen, glasglänzenden, harten Kryställchen besteht. Dieselben schmelzen gegen 245° und gaben bei der Bromwasserstoffbestimmung das folgende Resultat:

	Berechnet für $C_9H_7N_2O_2Br$:	Gefunden:
Br	31,30	30,05 %.

Wird dieser, unter dem Chloroform feinzerriebenen Salzausscheidung unter gutem Umschütteln Brom (kleiner Ueberschuss über 2 Atome) zugesetzt, so wird dasselbe unter geringer Wärmeentwicklung direct aufgenommen, indem die Bromfärbung aus dem Chloroform verschwindet, dagegen das Salzpulver sich verwandelt in gelbrothe Krystalle von:

p-Nitrochinolin-hydrobromat-dibromid:

$p\text{-}NO_2.C_9H_6N.HBr.Br_2$.

Diese Verbindung kann, wenn sie nach schnellem Absaugen

---

[1]) Z. B. p-Brom- und p-Chlorchinolin, aber auch ana-Nitrochinolin und ebenso p-Brom-ana-nitrochinolin, wie später beschrieben werden wird.

und Auswaschen mit Chloroform vorsichtig getrocknet wird, verhältnissmässig unzersetzt erhalten werden, so dass unter Berücksichtigung der geringen Beständigkeit solcher Additionsprodukte die folgende Brombestimmung trotz der Differenz von 2,6% über die Zusammensetzung des Präparates keinen Zweifel lässt.

	Berechnet für $C_9H_7N_2O_2Br_3$:	Gefunden:
Br	57,8	55,2 %.

Um dieses Additionsprodukt behufs seiner Ueberführung in die substituirte β-Bromverbindung zu zersetzen, genügt es, dasselbe im offnen Gefäss auf die Temperatur von 170°—180°, wie sie etwa erhalten wird, wenn man das umgebende Oelbad auf 220° hält, so lange zu erhitzen, als durch entweichende Bromwasserstoffsäure noch Nebel an der Luft erzeugt werden. Die gelbrothe Farbe des Präparates ist dann vollkommen verschwunden und aus dem resultirenden bromwasserstoffsauren Salz, das theils in dem Hals des Reactionsgefässes zu schönen, glänzenden Krystallen ansublimirt, theils auf dem Boden zu einer graugrünlichen Masse zusammengeschmolzen ist, lässt sich in der bekannten, schon wiederholt beschriebenen Weise — Auflösen in Salzsäure, fractionirtes Fällen der erhaltenen Lösung mit Wasser, resp. Ammoniak und endlich Umkrystallisiren des Präparates aus Alkohol — das entstandene β-Brom-p-nitrochinolin leicht in reinem Zustand gewinnen. Ganz glatt nämlich ist auch in diesem Fall der Umsetzungsprocess nicht verlaufen, sondern neben unbromirt gebliebenem p-Nitrochinolin dürften zweifellos stets, wenn auch nur in sehr untergeordneten Mengen, auch höher bromirte Produkte gebildet werden, so dass immerhin eine mehrfache Reinigung des Präparates unerlässlich ist.

Das reine β-Brom-p-nitrochinolin ist in heissem Wasser nicht unmerklich löslich und wird daraus in kleinen, meist zu wolligen Filzklümpchen vereinigten Nädelchen erhalten, die undurchsichtig sind und einen gelblichen Stich zeigen, ebenso wie die Nädelchen, die man beim Uebertreiben der Verbindung mit Wasserdampf erhält. Schönere Krystalle, farblose, glasglänzende, durchsichtige Nadeln werden bei der langsamen Sublimation gewonnen. Alle diese Präperate zeigen übereinstimmend den Schmelzp. 165°.

Die analytischen Bestimmungen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_5BrN_2O_2$:	Gefunden:
C	42,7	42,7 %
H	2,0	2,4 „
Br	31,2	31,1 „
N	11,0	11,0 „.

Von salzartigen und sonstigen Derivaten dieses neuen Nitro-β-bromchinolins, mit deren Untersuchung Hr. Rinck im hiesigen Laboratorium zum Theil noch beschäftigt ist, haben wir zunächst nur dargestellt das

Jodmethylat: β-Br-p-NO_2.$C_9H_5N\langle^{CH_3}_{J}$, zu dessen Bildung das mehrstündige Erhitzen der Componenten im Rohr auf 130° nöthig ist. Die Addition erfolgt also nicht gerade leicht, geht aber unter den angegebenen Bedingungen glatt und ohne bemerkenswerthe Verharzung vor sich und entspricht durchaus der correspondirenden Reaction des isomeren β-Brom-ana-nitrochinolins, welches, wie aus den früheren Angaben von Claus und Decker[1]) hervorgeht, zur Bildung seines Jodmethylates für die Addition genau dieselben Reactionsbedingungen[2]) beansprucht. — Im Uebrigen auch in seinen äusseren Eigenschaften zeigt sich unser p-Nitro-β-bromchinolinjodmethylat der isomeren Ananitro-Verbindung sehr ähnlich: In kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich, schiesst es aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in prachtvollen, hochrothen, glänzenden Krystallen an, die an Glanz und Schönheit der Farbe den früher[1]) beschriebenen, charakteristischen Krystallen des Ananitroisomeren vollkommen gleichen und sich

[1]) Dies. Journ. [2] 29, 304.

[2]) Das o-Nitro-β-bromchinolin ist bekanntlich, wie das ja für alle, bis heute bekannten, eine orthoständige Nitrogruppe enthaltenden Chinolinderivate gilt, der directen Addition von Jodmethyl nicht fähig; doch hoffe ich, um solche, bis jetzt also noch unbekannte Alkylate von o-Nitrochinolinen der Untersuchung zugänglich zu machen, den Weg gefunden zu haben. Wenigstens hat Hr. Ebeling im hiesigen Laboratorium bei vorläufigen Versuchen durch Nitriren des β-Bromchinolinmethylnitrates ein Nitroderivat erhalten, das allem Anschein nach weder die p-Nitro- noch die ana-Nitro-Verbindung ist, und dessen eingehendere Untersuchung uns eben beschäftigt.

von denselben nur dadurch unterscheiden, dass sie nicht, wie jene in der Regel, die Form von Blättchen zeigen, sondern immer deutlich ausgebildete Nadeln und Säulen sind. Ausserdem schmelzen sie bei 235°.

Eine Jodbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_9H_5BrN_2O_2 . CH_3J$:	Gefunden:
J	32,1	31,3 %.

Sodann erschien uns von besonderem Interesse die Frage, ob mit der Einführung des Bromatoms in die β-Stellung am Pyridinring für das Verhalten der Verbindung gegen Nitrirungsmittel etwa eine Aenderung[1]) bewirkt sei. — Es ist dieses jedoch, wie unsere Untersuchungen unzweideutig ergeben haben, nicht der Fall, vielmehr führten alle die verschiedenen Nitrirungsversuche, welche genau so, wie sie mit dem p-Nitrochinolin ausgeführt waren, mit dem β-Bromderivat desselben wiederholt wurden, in Betreff einer Weiternitrirung zu dem gleichen durchaus negativen Resultat, und in dem Gesammtergebniss der beiden Versuchsreihen lässt sich höchstens insofern ein nennenswerther Unterschied konstatiren, als die bromirte Verbindung offenbar unter gewissen Umständen zur Verharzung geneigter erscheint und daher namentlich nach den energischeren Behandlungen nicht in gleich reichlicher Menge unverändert wiedergewonnen werden konnte, sondern aus diesen Versuchen zum guten Theil verharzt hervorging.

Den Nachweis, dass in dem beschriebenen Bromnitrochinolin das eingeführte Bromatom in der That in die β-Stellung des Pyridinringes getreten ist, haben wir, abgesehen von der Oxydation der Verbindung zu β-Brompyridindicarbonsäure und der Ueberführung dieser Säure in β-Bromnicotinsäure, namentlich dadurch erbracht, dass die Nitrogruppe der Verbindung durch Brom ersetzt wurde und das auf diese Weise erhaltene Dibromchinolin als das von

[1]) Aehnlich, wie für das ana-Brom-p-oxychinolin mit der Einführung von Brom in die β-Stellung des Pyridins auch zugleich am Benzolring die Weiterbromirung bewirkt wird, die für sich allein, ohne dass das erstere zugleich eintritt, in keiner Weise zu erreichen ist. Vergl. Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 52, 538.

Claus und Welter[2]) zuerst dargestellte, damals noch als p-γ-bezeichnete,

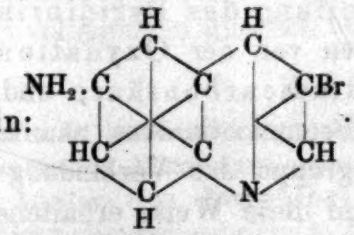
p-β-Dibromchinolin

mit aller Sicherheit identificirt werden konnte.

Was die Darstellung dieses p-β-Dibromchinolines aus der p-Nitrobromverbindung anbetrifft, so können wir uns in deren Beschreibung hier kurz fassen, um so mehr, als die einzelnen dafür in Betracht kommenden Reactionen im Allgemeinen glatt und normal verlaufen, und als gerade von der Ausführung des Reductionsprocesses zur Gewinnung des p-Amide-β-bromchinolins aus der Nitroverbindung im Folgenden noch besonders die Rede sein wird. Nach dem Diazotiren dieser gleich zu beschreibenden p-Amidobromverbindung in conc. Bromwasserstoffsäure und nach dem Umkochen des Diazobromids mit der üblichen Kupferbromür-Lösung wurde aus der alkalisch gemachten Reactionsflüssigkeit die gebildete Base mit Wasserdampf übergetrieben. Dabei wurden als Rohprodukt in befriedigender Ausbeute weisse Flocken erhalten, die direct schon den Schmelzp. 125° zeigten und nach einfacher Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol, resp. durch Sublimation die schönen, grossen, glänzenden Krystallnadeln lieferten, welche sich durch den Schmelzp. 130° wie durch ihre sonstigen Eigenschaften unverkennbar als das p-β-Dibromchinolin charakterisiren. Die Brombestimmung bestätigte die Zusammensetzung;

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,74	55,64 %.

p-Amido-β-bromchinolin:



Für die Reduction der Nitroverbindung mittelst Zinnchlorür empfiehlt es sich, die Reaction unter Anwendung von möglichst wenig conc. Salzsäure auszuführen. Die Einwirkung,

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 389.

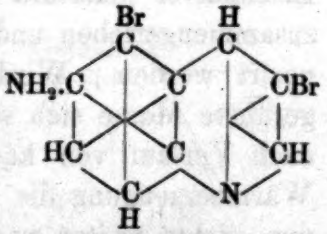
die unter diesen Umständen beim Hinzubringen der Salzsäurelösung des Nitrobromchinolins zu dem Gemisch von Zinnchlorür und Salzsäure sofort unter lebhafter Wärmentwicklung eintritt, braucht zu ihrer Beendigung nur noch einige Zeit durch Erhitzen auf dem Wasserbad unterstützt zu werden. Nach beendigter Reaction scheidet sich dann beim Erkalten in intensiv gelb gefärbten Kryställchen das Zinndoppelsalz bald in ziemlich reichlicher Menge aus und in diesen leicht gereinigten Krystallen hat man ein Material, aus dem sich durch Zersetzen der heissen wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff im Ganzen einfach und rasch das salzsaure Salz der neuen Amidoverbindung rein in Gestalt glänzender, grosser, gelber Krystallnadeln gewinnen lässt. — Allein besonders ausgiebig ist diese Methode gerade nicht, und wenn es sich um die Darstellung grösserer Mengen handelt, dann wird es, schon um der sich oft recht umständlich und lästig gestaltenden Ausfällung des Schwefelzinnes auszuweichen, gerathen sein, sich nach einem anderen Reductionsmittel umzusehen. Als solches haben wir auch für diesen Fall wieder feinvertheiltes Eisen bewährt gefunden, welches bei richtiger und sorgfältiger Ausführung des Reductionsprocesses auch nahezu quantitative Ausbeuten zu erreichen gestattet. Die übrigens schon mehrfach beschriebene Methode beruht darauf, dass die zu reducirende Nitroverbindung mit Wasser und der entsprechenden Menge Eisenpulver (limatura ferri) zu einem dicken homogenen Brei zusammengerieben und diesem einige Tropfen Eisessig incorporirt werden. Wird nun die noch einmal tüchtig durchgerührte Masse sich selbst überlassen, so beginnt in der Regel nach Verlauf von kaum einer Viertelstunde unter lebhafter Wärmeerzeugung die Reaction sich zu entwickeln, und es ist nun nichts weiter zu thun, als dieselbe, sobald sie nachlässt, durch Zuführung von Wärme zu unterstützen und unter Ersatz des allmählich entweichenden Wassers in der richtigen Weise vor Allem unter stetigem tüchtigen Umrühren zu Ende zu führen. Schliesslich nach Beendigung der richtig verlaufenen Reaction hinterbleibt eine aufgeblähte, poröse, schwammartige Masse, welche nach dem Einreiben von etwas Soda und nach vorsichtigem Trocknen beim Extrahiren mit Aether, Chloroform etc. direct das reducirte Amidochinolin von diesen

Lösungsmitteln aufnehmen lässt. — Das rohe p-Amido-β-bromchinolin bleibt aus der auf diese Weise gewonnenen ätherischen Lösung nach dem Eindunsten als eine braune, krystallinische Masse zurück, aus der die reine Base leicht durch Ueberführen in das salzsaure Salz, Wiederabscheiden aus diesem krystallisirten Salz, Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren in glänzenden, farblosen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten wird. — Das p-Amido-β-bromchinolin ist in heissem Wasser wie in Alkohol leicht löslich und krystallisirt auch aus diesen Lösungen in Nadeln, beim Zersetzen seiner concentrirten Salzlösungen mit Ammoniak scheidet es sich in Form dicker, voluminöser, die ganze Flüssigkeit erstarren machender Niederschläge ab, die aus sehr feinen Nädelchen bestehen und beim Trocknen sich zu festen, weissen Massen zusammenpressen. Mit Wasserdampf ist die Base nicht flüchtig, sublimirt dagegen sehr leicht und, wie schon erwähnt, zu schönen, glänzenden Nadeln. Die reine Verbindung schmilzt bei 106° und ist vollkommen farblos, nimmt aber beim Hinzukommen der geringsten Menge einer Mineralsäure die gelbe Farbe ihrer intensiv gefärbten Salze an.

Auch für diese Verbindung müssen weitere Angaben betreffs ihrer einfacheren Derivate zunächst noch vorbehalten bleiben. Wir haben uns auf das Studium nur einer Reaction, nämlich des Verhaltens beim Bromiren vor der Hand beschränkt.

---

ana-Brom-p-amido-β-bromchinolin:



Wie in einem der folgenden Kapitel des Näheren ausgeführt ist, erweist sich das p-Amidochinolin in ganz ähnlicher Weise, wie die entsprechende Hydroxylverbindung, der substituirenden Einwirkung des Broms ganz ausserordentlich leicht — schon bei gewöhnlicher Temperatur und in Eisessig- oder Chloroform-Lösung — zugänglich, und ebenso ist neuerdings von Claus und Setzer[1]) nachgewiesen, dass das Gleiche auch

[1]) Soeben im Druck erschienene Dissertation von Eugen Setzer.

für das o-Amidochinolin und das ana-Amido-chinolin zutrifft. In allen drei Fällen erfolgt der Eintritt des Broms weder in die β-Stellung, noch überhaupt an den Pyridinring des Chinolinkernes, sondern offenbar zieht geradeso, wie es früher für die Hydroxylgruppe festgestellt ist, auch der benzolseitig stehende Amidorest die Bromsubstitution in die von ihm orientirten Stellen des Benzolringes.

Da bekanntlich die Weiterbromirung des β-Bromchinolins sich schon an und für sich auf den Benzolring erstreckt, nämlich für die ortho- und para-Stelle erfolgt, so wäre wohl a priori mit Sicherheit zu erwarten, dass eine in der β-Stelle bereits vorhandene Bromirung für den Vorgang der Bromsubstitution bei solchen Amidochinolinen ohne weiteren Einfluss sein möchte, und dass also z. B. für das oben beschriebene β-Brom-p-amidochinolin die Bromirung im Wesentlichen durchaus gleichartig, wie für das einfache p-Amidochinolin verlaufen sollte. — Immerhin schien es nach manchen, bei anderen Gelegenheiten gemachten Erfahrungen nicht ohne Interesse und nicht werthlos, doch die Bromirung der beiden Verbindungen neben einander zu verfolgen. Und in der That, wie schon wiederholt die systematisch nach allen Richtungen durchgeführten Studien der Chinolinderivate und ihrer Reactionen gerade bei scheinbar ganz klar liegenden und scheinbar einfachen Verhältnissen die Analogieschlüsse und theoretischen Speculationen in überraschender Weise widerlegten und als unzutreffend erwiesen haben, so weicht auch hier das durch den Versuch constatirte Resultat von dem erwarteten in einer ganz besonders auffallenden und interessanten Richtung ab, die so recht klar vor Augen führt, dass für bestimmte Reactionsvorgänge am Chinolinkern unter Umständen noch ein Factor zur Wirkung kommt und event. entscheidend ist, den zu erkennen oder gar in Rechnung zu bringen, bisher im Allgemeinen wohl kaum noch versucht worden ist.

Wird der Auflösung von β-Brom-p-amidochinolin in Eisessig oder in Chloroform 1 Mol. Brom tropfenweise und unter guter Kühlung zugegeben, so dass jede stärkere Erwärmung und die dadurch leicht hervorgerufene Verharzung vermieden

wird, so entsteht in glatter, quantitativer Reaction ein krystallinischer, schön hellgelber Niederschlag, der seiner empirischen Zusammensetzung nach die Summe des angewandten Chinolins und Broms in sich vereinigt und, wie sich aus seinem chemischen Verhalten zweifellos ergiebt, das

bromwasserstoffsaure Salz eines neugebildeten Dibromamidochinolins ist. — Aus dem von dem Niederschlag abgesaugten Eisessig wird weder beim Verdünnen mit Wasser, noch durch Neutralisation mit Alkali eine bemerkbare Ausscheidung erhalten, so dass in der That die Reaction quantitativ verlaufen und die entstandene Verbindung vollständig ausgefallen ist. — Dieselbe bildet, wie gesagt, ein prachtvoll feurig-gelbes Krystallpulver, welches nach dem Trocknen bei 210° schmilzt. Bei der Brombestimmung ergab sich folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_9H_6Br_2N_2 . HBr$:	Gefunden:
Br	62,6	62,4 %.

Das Salz löst sich in nicht zu verdünnten Säuren; beim Lösen in Wasser allein erleidet ein Theil Dissociation, während der Rest von der sauern Flüssigkeit aufgenommen wird. — Aus der Lösung in heisser Bromwasserstoffsäure krystallisiren gelbe, glänzende, dünne Nadeln aus, welche sich beim Trocknen zu einem Filz zusammenpressen und gegen 210° schmelzen.

Beim Neutralisiren der gelben Lösungen des Salzes mit Alkali scheidet sich aus der sich entfärbenden Flüssigkeit die freie Base, das Dibrom-p-amidochinolin, als krystallinischer, aus feinen, verfilzten Nädelchen bestehender Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol wie durch Sublimation in feinen, glänzenden Nadeln erhalten wird, die einzeln nahezu farblos erscheinen, nach dem Trocknen in zusammengepresster Masse aber meist grünliche Färbung zeigen. Schmelzp. 146°.

	Berechnet für $C_9H_4Br_2(NH_2)N$:	Gefunden:
Br	52,9	52,6 %.

Zur Ausführung der Ortsbestimmung für das neueingetretene Bromatom wurde die übliche Methode gewählt, durch Eliminirung der Amidogruppe vermittelst der Diazotirungsreaction zu einem Bromderivat des Chinolins von bekannter Constitution zu gelangen. — Die Diazotirung des

neuen Dibrom-p-amidochinolins vollzieht sich in Lösung von Bromwasserstoffsäure normal und glatt, und durch Umkochen des entstandenen Diazobromids mit Kupferbromür wurde aus der alkalisch gemachten Reactionsmasse durch Uebertreiben mit gespanntem Wasserdampf in befriedigender Ausbeute eine Verbindung isolirt, die sich nach dem weiteren Reinigen bei der Analyse als ein Tribromchinolin ergab, denn:

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,5	65,2 %

und sich durch ihre Eigenschaften, vor Allem durch den Schmelzpunkt, der constant zu 149° bestimmt wurde, als das von Claus und Reinhard[1]), Claus und Hirschfeld[2]) etc. auf verschiedene Weisen dargestellte und sicher bestimmte

p-ana-β-Tribromchinolin

kennzeichnete.

Ist mit dieser Bestimmung wohl unzweifelhaft nachgewiesen, dass bei dem Bromiren des β-Brom-p-amidochinolins in Eisessiglösung etc. die Bromsubstitution so, wie man es ja nach der gewöhnlichen Analogieschlussfolgerung von vorneherein als normal erwarten konnte, in der Anastellung des Chinolinkernes, das heisst in Orthostellung zur Amidogruppe, erfolgt ist, — so musste es nach den weiter unten beschriebenen Beobachtungen über die Bromirung des einfachen p-Amidochinolins nicht müssig erscheinen, noch durch eine andere Reaction gewissermassen die Probe für die Zuverlässigkeit des eben angeführten Ortsnachweises zu erbringen. — Dr. Howitz hatte die Güte, sich dieser Aufgabe zu unterziehen, nämlich durch Diazotiren unseres Brom-β-brom-p-amidochinolins in conc. Schwefelsäure und Umkochen des dabei entstandenen Diazosulfates mit Alkohol an die Stelle der Amido-, resp. der Diazogruppe Wasserstoff einzuführen. Es wurde dabei in vorzüglicher Ausbeute als Produkt ein Präparat erhalten, das beim einmaligen Uebertreiben mit Wasserdampf farblose, feine Nädelchen bildete, die sich sofort durch ihren Schmelzp. 85°—86° und durch ihre sonstigen Eigenschaften als das

ana-β-Dibromchinolin

---

[1]) Dies. Journ. [2] **49**, 538. [2]) Das. **53**, 27.

charakterisirten, welches zuerst von Claus und Decker[1]) aus dem ana-Nitroderivat des β-Bromchinolins dargestellt, später von Claus und Welter[2]) auch aus dem ana-Bromchinolin durch Bromiren nach der Claus-Collischonn'schen Methode erhalten wurde und dadurch zweifellos als die ana-β-Verbindung festgestellt worden ist. — Und damit ist denn wohl auch an der Thatsache, dass bei der substituirenden Einwirkung von Brom auf β-Brom-p-amidochinolin in Eisessiglösung das zunächst für Wasserstoff eintretende Bromatom die ana-Stellung des Chinolinkernes einnimmt, jeder weitere Zweifel durchaus ausgeschlossen.

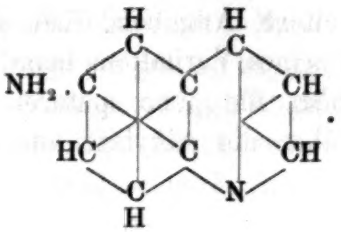
Andererseits aber drängt sich gegenüber dem im folgenden Kapitel geführten Nachweis, „dass das noch unbromirte p-Amidochinolin bei der entsprechenden, in ganz gleicher Weise veranlassten Einwirkung von Brom in Eisessiglösung die erste Substitution eines Bromatomes ganz glatt in der m-Stellung des Chinolinkernes erfährt und erst in zweiter Reaction bei weitergeführter Bromsubstitution auch in der ana-Stellung bromirt wird," vor Allem die Frage auf, ob das ana-β-Dibrom-p-amidochinolin überhaupt noch weiter der directen Bromsubstitution fähig ist und ob gegebenen Falles sich diese weitere Substitution nun auf die m-Stellung erstrecken wird. — Diese Frage, die übrigens in gewisser Hinsicht sich eng an die theoretischen Betrachtungen anschliesst, welche wir[3]) jüngst bei unseren Mitteilungen über die Entstehung eines Tribromderivates des p-Oxychinolins und über die Constitution desselben entwickelt haben, ist in meinem Laboratorium neuerdings von Hr. Rinck wieder aufgenommen worden und ich führe dies hier vorläufig an, um nicht unerwähnt zu lassen, dass Hr. Rinck bei Beschaffung des zu seinen Untersuchungen nöthigen Materials Gelegenheit hatte, die im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen auch beim Arbeiten mit grösseren Mengen in jeder Beziehung bestätigt zu finden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 312.

[2]) Das. 40, 391. In beiden Arbeiten ist noch das jetzt (dies. Journ. [2] 50, 234) als β-ständig nachgewiesene Bromatom als γ-Brom bezeichnet. Cl.

[3]) Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 52, 538.

p-Amidochinolin: 

Betreffs der Gewinnung dieser, schon auf verschiedene Weisen[1]) dargestellten Verbindung sei beiläufig bemerkt, dass nach unseren Erfahrungen die Reduction des p-Nitrochinolins am besten und vortheilhaftesten nach der bereits oben für die Darstellung des β-Brom-p-amidochinolins beschriebenen Methode mittelst Eisenpulver und etwas Essigsäure geschieht. Die nach beendigter Reduction scharf getrocknete und fein gepulverte Masse kann man in diesem Fall direct der Destillation mit Wasserdampf unterwerfen, um sofort das reine p-Amidochinolin mit dem Schmelzp. 114° zu erhalten. — Durch Sublimation erhält man ein perlmutterglänzendes Präparat, das aus langgestreckten Blättchen oder platten, federfahnenartigen Aggregaten besteht, während aus der heissen wässrigen Lösung beim langsamen Krystallisiren leicht zolllange Complexe von an einander gelagerten Säulen gebildet werden.

Von noch nicht bekannten Derivaten des p-Amidochinolins seien erwähnt:

das Jodmethylat: $p\text{-}NH_2.C_9H_6N\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$. Dasselbe entsteht leicht durch Vereinigung der Componenten; langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf 100° im geschlossenen Gefäss (vollständig in 2 Stunden). Die dabei entstehenden schön rothen Krystalle sind in Wasser, wie in Alkohol ausserordentlich leicht löslich, so dass man aus diesen Lösungen nur schwierig deutliche Krystalle wieder gewinnen kann. Durch Fällen der absolut alkoholischen Lösung mit Aether entsteht ein gelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 199° schmilzt.

	Berechnet für $C_9H_6N_3.CH_3J$:	Gefunden:
J	44,4	44,2 %.

[1]) Vergl. Beilstein, org. Chem. **3**, 752; wo übrigens der Schmelzpunkt irrthümlich zu 140° angegeben ist.

Weitere Angaben über dieses Methylat, namentlich in Betreff seines Verhaltens beim Verseifen mit Kali und Silberoxyd sollen für einen späteren Aufsatz zusammen mit den Angaben über die Alkylate anderer Amidochinoline verschoben werden.

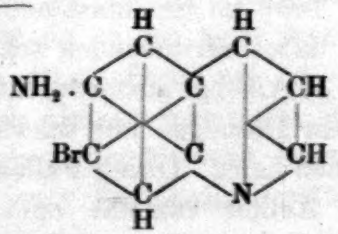
---

p-Acetamidochinolin: $p\text{-}(NH.C_2H_3O).C_9H_6N$. Die Acetylirung wurde theils durch 6—8stündiges Kochen der Amidoverbindung mit Eisessig unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid, theils in Benzollösung mit Essigsäureanhydrid ausgeführt. Die letztere Methode dürfte weit vorzuziehen sein, insofern bei ihr keine erhöhte Temperatur verlangt wird, vielmehr nach 24stündigem Stehen die gebildete Acetverbindung bei genügender Concentration nahezu quantitativ in reinen, farblosen Krystallen, direct mit dem Schmelzp. 75° ausgefallen ist. — Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol, Petroläther etc. weniger löslich und krystallisirt aus allen diesen Lösungen in farblosen, seidenglänzenden, feinen Nädelchen, die unzersetzt sublimiren und bei 75° schmelzen.

Das p-Benzoylamidochinolin: $p\text{-}(NH.C_7H_5O).C_9H_6N$, in der üblichen Weise mit Benzoylchlorid und Natron dargestellt, krystallisirt aus heissem Weingeist in farblosen, prachtvoll schillernden Blättchen, deren Schmelzp. bei 130° liegt. Die Verbindung ist in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser nicht sehr, in Alkohol sehr leicht löslich. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig, sublimirt aber unzersetzt.

---

m-Brom-p-amidochinolin:



Wird p-Amidochinolin in Eisessiglösung mit 1 Mol. Brom, am besten ebenfalls in Eisessiglösung, unter Vermeidung jeder stärkeren Erwärmung in Reaction gebracht, so nimmt dieselbe dem äusseren Anschein nach ganz den gleichen Verlauf, wie es oben für die entsprechende Einwirkung von Brom auf

β-Brom-p-amidochinolin beschrieben ist. Nach einigem Stehen hat sich in reichlicher Menge ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, der seinen Eigenschaften nach offenbar das bromwasserstoffsaure Salz einer neugebildeten gebromten Base ist und bei der Analyse auch Zahlen ergab, die der Vereinigung von 1 Mol. Amidochinolin + 1 Mol. Brom entsprechen.

	Berechnet für $C_9H_8N_2Br_2$:	Gefunden:
Br	52,64	51,49 %.

Die Verbindung, welche etwa bei 230° ihren Schmelzpunkt zeigt, erleidet beim Zusammenkommen mit Wasser Dissociation, indem sich ein Theil zu einer sauerreagirenden gelben Lösung auflöst, während der ungelöste Rest beim Auswaschen mit Wasser die gelbe Farbe ganz verliert, aber von nicht zu verdünnter Bromwasserstoffsäure, in der sich auch die ursprünglichen gelben Krystalle klar lösen, zu derselben gelben Lösung aufgenommen wird. Aus allen diesen Lösungen erhält man beim Krystallisiren in gelben, dünnen Nadeln wieder die ursprüngliche Verbindung und beim Uebersättigen mit einem Alkali die nämliche ungefärbte Base, welche auch bei der Dissociation durch Wasser ausgeschieden wird. — Dieselbe ist in heissem Wasser nur wenig, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in farblosen, schillernden Blättchen, die sich zu einem Filz mit Silberglanz zusammenpressen, aber beim Aufbewahren allmählich sich röthlich färben. — Sie schmelzen bei 67°, scheinen mit Wasserdampf nicht flüchtig und bei der Sublimation nicht unveränderlich zu sein. — Um diese Eigenschaften genauer zu studiren und präcise festzustellen, sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Zuvörderst nahm die in jeder Hinsicht einwandsfreie und zweifellose Ortsbestimmung für das eingetretene Bromatom unsere Zeit und alles Material in Anspruch. Daher sei hier ausserdem nur noch die folgende Brombestimmung als Nachweis dafür, dass ein Monobromamidochinolin vorliegt, angeführt:

	Berechnet für $C_9H_7BrN_2$:	Gefunden:
Br	35,87	35,45 %.

Zur Ortsbestimmung konnte wieder der gewöhnliche und schliesslich bequemste Weg über die Diazoverbindung gewählt

werden, der in diesem Fall durch Einführung von Brom für die Amidogruppe um so sicherer zum Ziel zu führen a priori versprechen musste, da ja als Produkt dieser Reaction aller Wahrscheinlichkeit nach das genau bekannte und gut charakterisirte, bei 135° schmelzende p-ana-Dibromchinolin zu erwarten war. — Ueber die einzelnen, zur Erreichung des genannten Zieles auszuführenden Reactionen ist nichts besonderes zu erwähnen. Sie verlaufen im wesentlichen normal und ohne jede nennenswerthe Schwierigkeit; und wenn zum Schluss die aus der Umkochung mit Kupferbromür hervorgegangene Reactionsmasse nach dem Uebersättigen mit Alkali der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wird, dann geht auch in mehr als befriedigender Ausbeute und schon nahezu rein ein Produkt über, das ohne Weiteres als das gebildete Dibromchinolin anzusprechen ist. In der That lässt die Analyse an dieser Zusammensetzung keinen Zweifel.

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,75	55,44 %

Aber eben so sicher beweisen bei näherer Untersuchung die anderen Eigenschaften, dass nicht die erwartete p-ana-Dibromverbindung vom Schmelzp. 135° vorliegt; vielmehr weist der sich constant zu 68° stellende Schmelzpunkt mit aller Bestimmtheit auf das m-p-Dibromchinolin hin, für das neuerdings[1]) dieser Schmelzpunkt festgestellt ist.

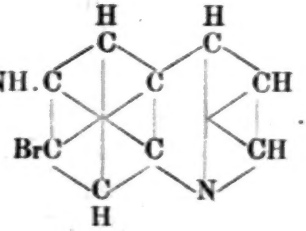
Im Uebrigen ist gerade für das m-p-Dibromchinolin in seinem Verhalten beim Nitriren kürzlich von Claus und Hirschbrunn[2]) eine Reaction aufgefunden und beschrieben worden, die, kann man wohl sagen, in gewissem Sinn eine absolute Ortsbestimmung repräsentirt, sicher aber wenigstens jede Verwechslung mit der isomeren, auch hier allein in Betracht kommenden p-ana-Dibromverbindung ausschliesst. — Während nämlich die letztere Verbindung, der Stellung der Bromatome entsprechend in vollster Uebereinstimmung mit allen bekannten Analogiefällen, nur ein (nämlich das Ortho-) Nitroprodukt liefert, entstehen aus dem m-p-Dibromchinolin neben einander die zwei isomeren Nitroderivate (nämlich die ana-Nitro- und

[1]) Claus u. Hirschbrunn, dies. Journ. [2] 53, 31.
[2]) Das. S. 31 ff.

die ortho-Nitro-Verbindung), wie sie theoretisch nach allen Erfahrungen in der Chinolinreihe vorausgesehen werden mussten. Bei der grossen Bedeutung der oben beschriebenen, in mehr als einer Hinsicht überraschenden Beobachtung betreffs der Bromirung des p-Amidochinolins schien es uns nicht überflüssig, speciell auch für unser vom p-Amidochinolin aus gewonnenes Dibrom-Präparat diese Nitrirung zur weiteren Bestätigung des Stellungsnachweises zu wiederholen. — In der That verläuft bei Befolgung der a. a. O. für die Nitrirung gegebenen Vorschrift auch für dieses Präparat der Nitrirungsprocess durchaus glatt mit reichlicher Ausbeute in der beschriebenen Weise, und auf Grund der so ausserordentlich verschiedenen Löslichkeit der beiden isomeren Nitroprodukte in Alkohol lassen sich dieselben mit Leichtigkeit von einander trennen und im reinen Zustand isoliren. Man erhält so mit den beschriebenen Eigenschaften 1. das in Alkohol leicht lösliche, bei 165° schmelzende ana-Nitroderivat, welches mit Jodmethyl sich leicht zu dem charakteristischen Jodmethylat vereinigt und 2. das auch in kochendem Alkohol nur äusserst schwer lösliche ortho-Nitroderivat, das durch den Schmelzp. 191° sowie durch seine Unfähigkeit, mit Jodmethyl eine additionelle Verbindung einzugehen, gekennzeichnet ist.

---

m-Brom-p-acetamidochinolin:



Ist durch die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen mit vollster Bestimmtheit der Nachweis geliefert, dass das p-Amidochinolin — in ausgesprochenem Gegensatz zu anderen Amidochinolinen — unter der Einwirkung von 1 Mol. Brom[1]) ganz glatt der einfachen directen Monobromirung fähig

---

[1]) Nicht nur in Eisessig, sondern genau ebenso in Chloroformlösung findet die Reaction statt, wie wir durch besondere Versuche constatirt haben.

ist und dass diese Bromirung, obgleich die ana-Stellung unsubstituirt ist, in der Meta-Stellung erfolgt, so musste sich, im Hinblick auf die sonst gemachten Erfahrungen, zunächst die Frage aufdrängen, ob auf diese Art des Bromirungsvorganges durch Einführung eines Säure-, etwa des Acetylrestes in die Amidogruppe ein Einfluss ausgeübt, also vielleicht eine Aenderung desselben bewirkt werden könnte. — Der Versuch hat gelehrt, dass das nicht zutrifft und dass in diesem Fall vielmehr das Vorhandensein eines Acetylrestes anstatt eines Amidowasserstoffes für den Verlauf der Bromirung ohne jede wesentliche Bedeutung ist.

Behandelt man das oben beschriebene p-Acetamidochinolin in Eisessig- oder Chloroform-Lösung mit 1 Mol. Brom in der angegebenen Weise, so entsteht genau so, wie in den früheren Versuchen, in reichlicher Ausscheidung ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 241° schmilzt und sich in allen seinen Eigenschaften als ein bromwasserstoffsaures Salz kennzeichnet. — Die Analyse bestätigte seine Zusammensetzung als die eines bromwasserstoffsauren Brom-p-acetamidochinolins, denn:

Berechnet für $(C_9H_5(C_2H_3O.NH)BrN.HBr$:		Gefunden:
Br	46,21	46,57 %.

Und durch Uebersättigen der, mittelst conc. Bromwasserstoffsäure leicht erhaltenen, sauren gelben Lösung mit conc. Alkali[1]) konnte die Base erhalten werden, die nach dem Reinigen aus heissem Wasser in prachtvoll bronceglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 165° krystallisirt. — Diese Base ergab sich bei der Analyse als ein Monobromderivat des p-Acetamidochinolins und zwar konnte sie als das m-Bromderivat festgestellt werden, da bei ihrer Entacetylirung das oben beschriebene m-Brom-p-amidochinolin resultirte.

Berechnet für $C_9H_5(C_2H_3O.NH)BrN$:		Gefunden:
Br	30,19	30,11 %.

Zur Entacetylirung des m-Brom-p-acetamidochinolins wurden die reinen, bei 165° schmelzenden Krystalle mit einem

[1]) Zur Abscheidung dieser Base ist concentrirte Lauge nöthig, da die in Wasser ziemlich lösliche Verbindung gewissermassen ausgesalzen werden muss.

Ueberschuss von ziemlich conc. Salzsäure etwa 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Durch Fällen der erhaltenen Lösung mit Alkali wurden dann die charakteristischen Krystallblättchen des m-Brom-β-amidochinolins mit dem Schmelzp. 67° erhalten.

Schliesslich haben wir noch durch eine Reihe von Versuchen die Frage allgemein zur Entscheidung gebracht, wie weit unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei Anwendung von 2 und mehr Mol. Brom die Bromirung des p-Amidochinolins, seines Acetylderivates etc. getrieben werden kann. — Die Untersuchung, die, wie gesagt, bisher nur in der angegebenen Richtung verfolgt ist, hat ergeben, dass in das p-Amidochinolin mit derselben Leichtigkeit, wie das erste Bromatom in die m-Stellung, noch ein zweites Bromation substituirt wird, dass das Gleiche auch für die, einen Säurerest statt eines Amidwasserstoffatoms enthaltenden Derivate gilt; dass aber damit für die directe Einführung von Brom auf diesem Wege der Substitution das Ende erreicht ist.

Von den erhaltenen Produkten seien hier vorläufig erwähnt:

Dibrom-p-amidochinolin, zu dessen Gewinnung folgendermassen zu verfahren ist: In die Lösung von p-Amidochinolin, oder besser von m-Brom-p-amidochinolin in Eisessig wird unter den bekannten Vorsichtsmassregeln so lange Brom zugegeben, bis von demselben unverkennbar ein auch nach einiger Zeit nicht mehr verschwindender Ueberschuss in der Lösung enthalten ist. Nach mehrstündigem Stehen wird der gelbe, krystallinische Niederschlag, offenbar das Hydrobromat der entstandenen Dibromverbindung, durch Filtriren von der Essigsäurelösung getrennt, in conc. Bromwasserstoffsäure gelöst und die nach genügendem Wasserzusatz klar filtrirte Lösung mit Natronlauge gefällt. Der in der Regel bräunlich gefärbte Niederschlag wird, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wie es scheint, nicht leicht farblos erhalten. Die schliesslich gewonnenen kleinen Kryställchen werden von Säuren mit gelbbrauner Farbe gelöst; sie schmelzen bei 170°.

	Berechnet für $C_9H_4Br_2NH_2N$:	Gefunden:
Br	52,9	52,4 %.

Dibrom-p-benzoylamidochinolin, in ganz analoger Weise aus der Benzoylverbindung gewonnen. Das aus der mit einem nicht mehr verschwindenden Ueberschuss von Brom versetzten Eisessiglösung ausgeschiedene Produkt bildet nach dem Trocknen ein rein rothgelb gefärbtes, krystallinisches Pulver, welches bei 227° schmilzt. — Aus der klaren, rein gelbrothen Lösung dieses Salzes in Bromwasserstoffsäure fällt beim Neutralisiren mit Alkali die Base krystallinisch fast farblos aus und liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, nadelförmige Kryställchen, die unverkennbar viel beständiger und viel weniger der Verfärbung zugänglich sind, als das nicht benzoylirte dibromirte Amidochinolin. — Die farblosen Krystalle haben den Schmelzp. 159°; ihre Brombestimmung liess finden:

	Berechnet für $C_9H_4(C_7H_5O.N.H)Br_2N$:	Gefunden:
Br	39,26	39,08 %.

Den Ortsnachweis für das zweite Bromatom in diesen Verbindungen zu führen, waren wir bisher noch nicht in der Lage, und wenn sich auch mit grosser Wahrscheinlichkeit erwarten lässt, dass sich dabei die ana-Stellung ergeben wird, so kann nach den gemachten Erfahrungen die directe experimentelle Bestimmung doch in keinem Falle als entbehrlich angesehen werden. Hr. Rinck ist in meinem Laboratorium mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen auch in anderer Richtung beschäftigt.

Freiburg i/B., Januar 1896.

Erwiderung auf die Abhandlung[1]) von R. von Rothenburg: „*Isomeriefälle in der Pyrazolreihe (Hrn. L. Knorr zur Antwort)*“;

von

L. Knorr.

Die Entgegnung, welche Hr. von Rothenburg meiner Richtigstellung[2]) seiner Irrthümer zu Theil werden liess, enthält keine sachlichen Argumente. Sie setzt sich zusammen aus zahlreichen Entstellungen des wahren Sachverhaltes, die so offen zu Tage liegen, dass ich es für die beste Kritik halten durfte, die Polemik von Rothenburg's ganz zu ignoriren und seine angekündigte „*experimentelle Entgegnung*“ abzuwarten.

Diese Entgegnung ist bis heute nicht erschienen. Dagegen hat mein Gegner in seiner Abhandlung[3]): Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe (III. Theil) einen der von mir widerlegten Irrthümer abermals als feststehende Thatsache dargestellt. Er beschreibt[4]) das 4-Phenylpyrazol vom Schmelzp. 228° als 3-Phenylpyrazol, das jetzt[5]) neben dem bei 78°—80° schmelzenden von ihm als 5-Phenylpyrazol angesprochenen Isomeren bei der Condensation von Benzoylaldehyd mit Hydrazinhydrat entstehen soll. Ja, er geht so weit, eine Analyse der bei 228° schmelzenden Base, die er nach meinen Versuchen nicht in Händen gehabt haben kann, zu veröffentlichen und aus seinem hartnäckig wiederholten Irrthume die Consequenz zu ziehen, dass die Stellen 3 und 5 im Pyrazolkern ungleichwerthig seien.

Unter diesen Umständen habe ich mich, freilich nicht ohne Widerstreben, dazu entschliessen müssen, nochmals gegen Hrn. von Rothenburg das Wort zu nehmen. Die dem Pyrazolgebiete ferner stehenden Fachgenossen könnten sonst vielleicht doch durch die Art seines Auftretens irregeleitet werden.

Ich erkläre somit nochmals ausdrücklich, dass ich es experimentell zweifellos festgestellt habe, dass das Phenyl-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 574.
[2]) Ber. **28**, 688—714.
[3]) Dies. Journ. [2] **52**, 45. [4]) Das. S. 51 u. 52.
[5]) Siehe Ber. **27**, 789 u. dies. Journ. **51**, 157.

pyrazol vom Schmelzp. 228° bei der Einwirkung von Benzoylaldehyd auf Hydrazinhydrat nicht entsteht.

Die von R. von Rothenburg so hartnäckig aufrechterhaltene, entgegenstehende Angabe ist falsch und die Schlüsse, welche er aus seiner unrichtigen Behauptung zieht, entbehren jeder Grundlage.

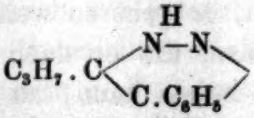
Das Phenylpyrazol vom Schmelzp. 228° ist, wie ich experimentell nachgewiesen habe, 4-Phenylpyrazol, kann also gar nicht aus Benzoylaldehyd und Hydrazinhydrat entstehen.

Hr. von Rothenburg glaubt meine Beweisführung[1]) in seiner Erwiderung durch den Satz[2]) abfertigen zu können:

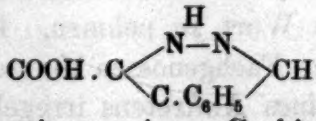
„Die Bildung der Carbonsäure des Phenylpyrazols vom Schmelzp. 228° in einer Ausbeute von ca. 2,2% aus Oxymethylenbenzylisopropylketon (?), dessen Reinheit nicht erwiesen, kann nicht als genügend angesehen werden, um Buchner's und meine entgegenstehenden Angaben abzuthun. Die Bildung von Benzoësäure weist überdies unzweifelhaft auf Vorhandensein von Benzylverbindungen hin.“

Ich muss diesen Satz als eine Entstellung meiner Angaben bezeichnen.

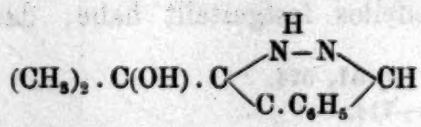
Aus den von mir mitgetheilten Zahlen ergiebt sich, dass das Phenylisopropylpyrazol aus dem Benzylisopropylketon durch die Oxymethylenverbindung hindurch in einer Ausbeute von 37,2% der Theorie erhalten worden ist, und dass das 4-Phenyl-$^{(5)}$-3-isopropylpyrazol



dessen Reinheit durch den scharfen Schmelzpunkt, constanten Siedepunkt und eine vollständige Analyse sichergestellt ist, bei der Oxydation 10% der Theorie an reiner analysirter 4-Phenyl-$^{(5)}$-pyrazol-3-carbonsäure (die unreine zweite Krystallisation nicht mitgerechnet)



und 13% der Theorie an reinem Carbinol des Phenylisopropylpyrazols

 lieferte.

[1]) Ber. 28, 699.
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 575.

Die unverständliche Zahlenangabe von Rothenburg's entbehrt also der thatsächlichen Grundlage.

Auch der Schlusspassus: „*die Bildung von Benzoësäure weist überdies unzweifelhaft auf Vorhandensein von Benzylverbindungen hin*," wird durch die Thatsache hinfällig, dass Hr. Wenglein[1]) bei der Oxydation des 3-Phenylpyrazols (5) vom Schmelzp. 78° als Hauptprodukt Benzoësäure erhalten hat.

Eine energische Zurückweisung verdient weiter die folgende Bemerkung[2]) von Rothenburg's:

„*Die Ausführungen Knorr's* (Ber. 28, 706) *über die „ausnahmslos irrthümlichen Behauptungen", die von mir aufgestellt sein sollen, haben ihn jedoch nicht verhindert, meine Ausführungen über die Tautomerie der Pyrazolone als neu*[2]) *vorzutragen.*"

Von Rothenburg begründet seinen Vorwurf des Plagiats durch einen Hinweis auf seine Ausführungen in den Ber. 27, 786 (März 1894) und in dies. Journ. [2] 51, 67 (Aug. 1894).

Um die Haltlosigkeit dieses Vorwurfes darzuthun, genügt es darauf hinzuweisen, dass ich meine in den Ber. 28, 706 publicirten Anschauungen über die „*Doppeltautomerie*" des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons in gleicher Ausführlichkeit bereits im Sept. 1893, also lange Zeit vor den citirten Publicationen von Rothenburg's auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Nürnberg mitgetheilt habe. Das bezügliche Referat in den Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte findet sich in meinen Mittheilungen mehrfach citirt.[3]).

Hr. von Rothenburg hat dieses Citat aber übersehen oder ignorirt.

Der also völlig unberechtigte Vorwurf[4]) des Hrn. v. Rothen-

---

[1]) Dissertation, Jena 1895.

[2]) Dies. Journ. [2] 51, 576.

[3]) Ber. 28, 702, 704, 706.

[4]) Bei dieser Gelegenheit scheint es mir zweckmässig, meinerseits folgende Prioritätsansprüche Hrn. von Rothenburg gegenüber geltend zu machen.

Derselbe theilt in den Ber. 27, 955 u. 1097 (März und April 1894) und abermals in dies. Journ. [2] 52, 46, 49 u. 50 (Juni 1895) mit, dass Hydrazinhydrat sich mit Formylaceton zum Methylpyrazol vom Siedep. 200° und mit Acetylaceton zum 3,5-Dimethylpyrazol condensirt und dass Methylpyrazol, welches er willkürlich als 5-Methylpyrazol bezeichnet, durch Oxydation in eine Pyrazolcarbonsäure vom Zersetzp. 215°—216° übergeführt werden kann, welche bei der Destillation glatt in Pyrazol und Kohlensäure zerfällt.

Diese Reactionen finden sich in meiner Patentschrift vom 7. September 1893 bereits beschrieben.

Weiter theilt von Rothenburg in dies. Journ. [2] 52, 51 als neu die Bildung des 3, 4, 5-Trimethylpyrazols aus Methylacetylaceton und Hydrazinhydrat mit, eine Reaction, die Oettinger in meiner Abhand-

burg macht einen um so seltsameren Eindruck, wenn man berücksichtigt, dass die meisten der in seinen Abhandlungen beschriebenen Reactionen *„nicht den geringsten Anspruch auf Originalität besitzen, sondern nur Uebertragungen der“* von mir entdeckten *„Reactionen mit Phenylhydrazin auf das nicht substituirte Hydrazin bedeuten,“* um einen Ausdruck von Curtius zu gebrauchen, der sich unter anderen auch auf die Arbeiten von Rothenburg's bezieht.[1])

Hr. von Rothenburg geht in der Ausbeutung meiner Methoden so weit, dass er z. B. angeregt durch die von mir und Duden in den Ber. 25, 759 (1892) und Ber. 26, 103 (1893) veröffentlichten Mittheilungen über *„Pyrazolderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen,“* in denen wir an dem Beispiel der Condensation von Crotonsäure mit Phenylhydrazin das Verhalten der aliphatischen Glieder der Acrylsäurereihe gegen Hydrazine darlegten, noch im selben Jahre, Ber. 26, 2972 (1893), über die analogen Reactionen der Acrylsäure mit Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat publicirt, ohne vorher, dem allgemeinen Brauche entsprechend, mich privatim zu verständigen.

Seine Berechtigung zu diesem Eingriff in unser Arbeitsgebiet glaubt er genügend zu motiviren durch die Sätze:

> *„Es war vorauszusehen, dass bei der Condensation von Acrylsäure resp. deren Estern mit Hydrazinhydrat das Pyrazolidon oder Dihydropyrazolon entstehen würde, von dem Knorr und Duden bereits Derivate durch Einwirkung aliphatisch substituirter Acrylsäuren auf Phenylhydrazin erhalten haben.“*[2])

und

> *„die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acrylsäure ist gleichfalls bisher noch nicht studirt und so unternahm ich auch diese zu prüfen, die zum 1-Phenyl-Pyrazolidon führen musste.“*[3])

Ich würde derartige Eingriffe von Rothenburg's in mein Arbeitsgebiet übrigens nicht bedauert haben, wenn er die Aufgaben, die er sich stellte, exact und gewissenhaft durchgearbeitet hätte.

Leider ist das Gegentheil der Fall. Wie ich gleichzeitig mit Stolz[4]) und Claisen[5]) früher[6]) gezeigt habe und neuerdings[7]) zu zeigen genöthigt bin, ist die Arbeitsweise v. Rothen-

---

lung „Untersuchungen in der Pyrazolreihe“ Ann. Chem. 279, 244 bereits ein Jahr früher beschrieben hat.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 276.
[2]) Ber. 26, 2972. [3]) Das. S. 2974.
[4]) Ber. 27, 407; 28, 623. [5]) Das. 28, 35.
[6]) Ann. Chem. 279, 254; Ber. 28, 688—714.
[7]) Vergl. den Schlusssatz dieser Abhandlung.

burg's eine derart oberflächliche, dass seine Angaben mit grösstem Misstrauen aufzunehmen und desshalb mit Sorgfalt nachzuprüfen sind, ehe sie als bestehende Thatsachen registrirt werden dürfen.

Weniger ernst sind die übrigen polemischen Bemerkungen von Rothenburg's zu nehmen.

So schreibt er eine besondere kleine Abhandlung: *„Ueber chemische Aequivalenz“* [1]), um eine Behauptung von mir zu widerlegen, die ich nie gemacht habe.

Hr. von Rothenburg kämpft hier gegen Windmühlen. Es ist leicht ersichtlich, wie der vollkommene Mangel an sachlichen Argumenten ihn zwingt, sich künstlich Angriffspunkte zu construiren.

Wie traurig es aber um die Ausrüstung Hrn. v. Rothenburg's mit wirklichen Argumenten steht, erhellt am besten daraus, dass er sich genöthigt sieht, sogar einen Druckfehler [2]) für seine Polemik auszubeuten.

Es handelt sich um das Citat des D. R.-P. Nr. 72824 [3])

Er schreibt [4]):

„Schliesslich führt Hr. Knorr noch wiederholt das D. R.-P. Nr. 27824 ins Gefecht. Dasselbe betrifft jedoch gar nicht die Darstellung von Pyrazolonderivaten, sondern „Körper aus gebranntem Thon oder anderem geeigneten Material in Form von Kurbeln zur Befestigung des Deckenputzes.“ Derartige Gegenstände mögen in ihrer Art ja ungemein zweckmässig sein, über die Constitution des „Phenylmethyloxypyrazols“ Walker's lässt sich daraus jedoch nichts folgern.“

Ich bezweifle, ob sich in der ganzen chemischen Litteratur eine ähnliche Geschmacklosigkeit wiederfinden dürfte.

Am Schlusse seiner Polemik wirft Hr. von Rothenburg die Frage auf [5]):

„Welches Interesse soll ich denn eigentlich daran haben, „falsche“ Behauptungen aufrecht zu erhalten, um so mehr als dieselben für das, was ich als das Wesentliche meiner Entdeckungen betrachte, nämlich die Darstellung der einfachsten sauerstoffhaltigen Pyrazolderivate, ohne Belang sind? Ich muss, da ich bemüht gewesen bin, die Wahrheit festzutellen, alle solche Behauptungen zurückweisen! Was ich jedoch selbst beobachtet habe, das fühle ich mich berechtigt aufrecht zu er-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 577—578.

[2]) Ber. **28**, 710.

[3]) Dieses Patent ist in meinen Mittheilungen übrigens vier Mal (S. 702 u. 710) richtig citirt, was Hrn. von Rothenburg entgangen zu sein scheint.

[4]) Dies. Journ. [2] **51**, 576. [5]) Das. S. 577.

halten, ebenso wie Hr. Knorr seine und seiner Schüler Resultate aufrecht erhält."

Darauf muss ich an Hrn. von Rothenburg die Gegenfragen stellen: Warum wiederholt er in seinem Bemühen um Feststellung der Wahrheit nicht den Versuch der Condensation von Benzoylaldehyd mit Hydrazinhydrat? Dieses einfache, durchaus nicht zeitraubende Experiment würde ihn alsbald seinen Irrthum erkennen lassen.

Wie kann Hr. von Rothenburg meinen Constitutionsbeweis des 4-Phenylpyrazols als ungenügend bezeichnen und in seiner späteren Abhandlung ignoriren, ohne meine Versuche nachgeprüft zu haben?

Die „*falschen Behauptungen*" von Rothenburg's erstrecken sich übrigens nicht nur auf nebensächliche Dinge, sondern auch auf die Darstellung der einfachsten sauerstoffhaltigen Pyrazolonderivate, die er „*als das Wesentliche seiner Entdeckungen*" betrachtet.

Ich bin genöthigt, in einer demnächst erscheinenden Mittheilung darzuthun, dass der vermeintliche Entdecker des Pyrazolons diese Substanz, von der er fünf Bildungsweisen in einem Cyclus von 13 Abhandlungen beschreibt, überhaupt nicht in Händen gehabt hat.[1])

Jena, Januar 1896.

Druckrohr für Laboratoriumsversuche;

von

J. Walter.

Seit mehreren Jahren bediene ich mich eines eisernen Druckrohres bei verschiedenen Laboratoriumsarbeiten, theils als Ersatz der Einschmelzröhren oder wo dies nicht angeht, um solche vor dem Zerspringen zu schützen. Dieses Rohr leistete mir oft sehr gute Dienste, war aber doch nicht handlich genug, um es für einen allgemeinen Gebrauch empfehlen zu können; im Laufe dieses Jahres habe ich dasselbe in eine Form gebracht und solche erprobt, die bei vielseitiger Verwendbarkeit ein bequemes Arbeiten gestattet.

In umstehenden Abbildungen 1 und 2 ist das Rohr und seine Verwendung skizzirt, wie ich es zum geschützten Erhitzen der Einschmelzröhren gebrauche, wobei dasselbe Princip befolgt

---

[1]) Nachdem ich mich von der Haltlosigkeit der Polemik des Herrn von Rothenburg überzeugt habe, stehe ich nicht an, mein Bedauern darüber auszusprechen, dass ich diesen polemischen Ausführungen in dem Journal Aufnahme gewährt habe. E. v. Meyer.

wird, wie es Ullmann[1]) für den gleichen Zweck verwendet: Aussendruck auf das Glasrohr um den Innendruck zu paralysiren. Ullmann benutzt hierfür eine verdampfende Flüssigkeit, doch ist damit die Unannehmlichkeit verbunden, dass bei nicht absolut dichtem Verschluss oder der geringsten Pore im Deckel die Dämpfe oft ganz unbemerkt nach und nach entweichen; das Glasrohr springt dann doch und um so eher, als man es geschützt wähnt und sich nur zu leicht verleiten lässt, auf das Einschmelzen nicht mehr die frühere Sorgfalt zu verwenden.

Ich verwende zu diesem Druckgeben ein comprimirtes Gas, die Kohlensäure; damit hat man die Sache nun ganz in der Hand, man giebt den Druck schon in der Kälte und sieht am Manometer, ob alles dicht schliesst. Ist dann auch einmal ein geringer Druckabfall durch Anziehen des Verschlusses

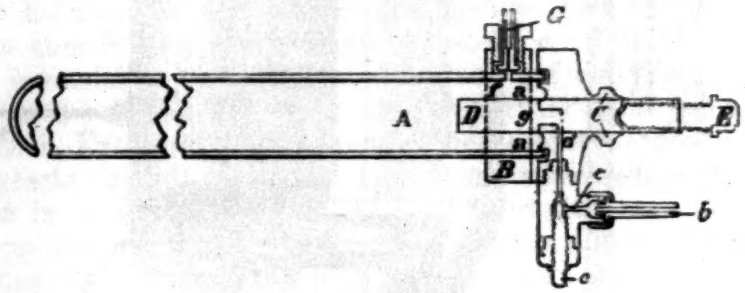


Fig. 1.

nicht zu beheben, so kann man gleichwohl mit dem Erhitzen beginnen, denn oft schliesst sich eine solche kleine Undichtheit durch die stärkere Ausdehnung der Bronce des Deckels von selbst, oder wenn dies nicht der Fall sein sollte, so giebt man zeitweise etwas Druck nach, ebenso beim Erkalten.

Das jetzt von mir benutzte Rohr ist eine 32 Mm. weite, 560 Mm. lange, unten zugeschweisste Mannesmann-Röhre, die oben mit einem starken Rande *B* versehen ist, in welchem der Umlegebügel *D*, der die Verschlussschraube *E* trägt, seinen Halt findet; durch *B* hindurch geht eine Bohrung, unten eng, aussen weiter mit eingeschnittenem Gewinde, in das eine durchbohrte Schraube eingedreht wird, die das zum Manometer führende Röhrchen *a* niederdrückt und dichtet. Der über *B* vorstehende Rand dient zum Verschluss, er passt in eine entsprechende Rinne im Deckel *C*, und ist auf deren Grundfläche aufgeschliffen; *C* wird für gewöhnlich aus Bronce hergestellt, in welchem Falle keine weitere Abdichtung zwischen Rohr und Deckel erforderlich ist, man hat daher auch nicht das Abschmelzen einer solzen, z. B. aus Blei, beim Erhitzen auf

[1]) Ber. 23, 379.

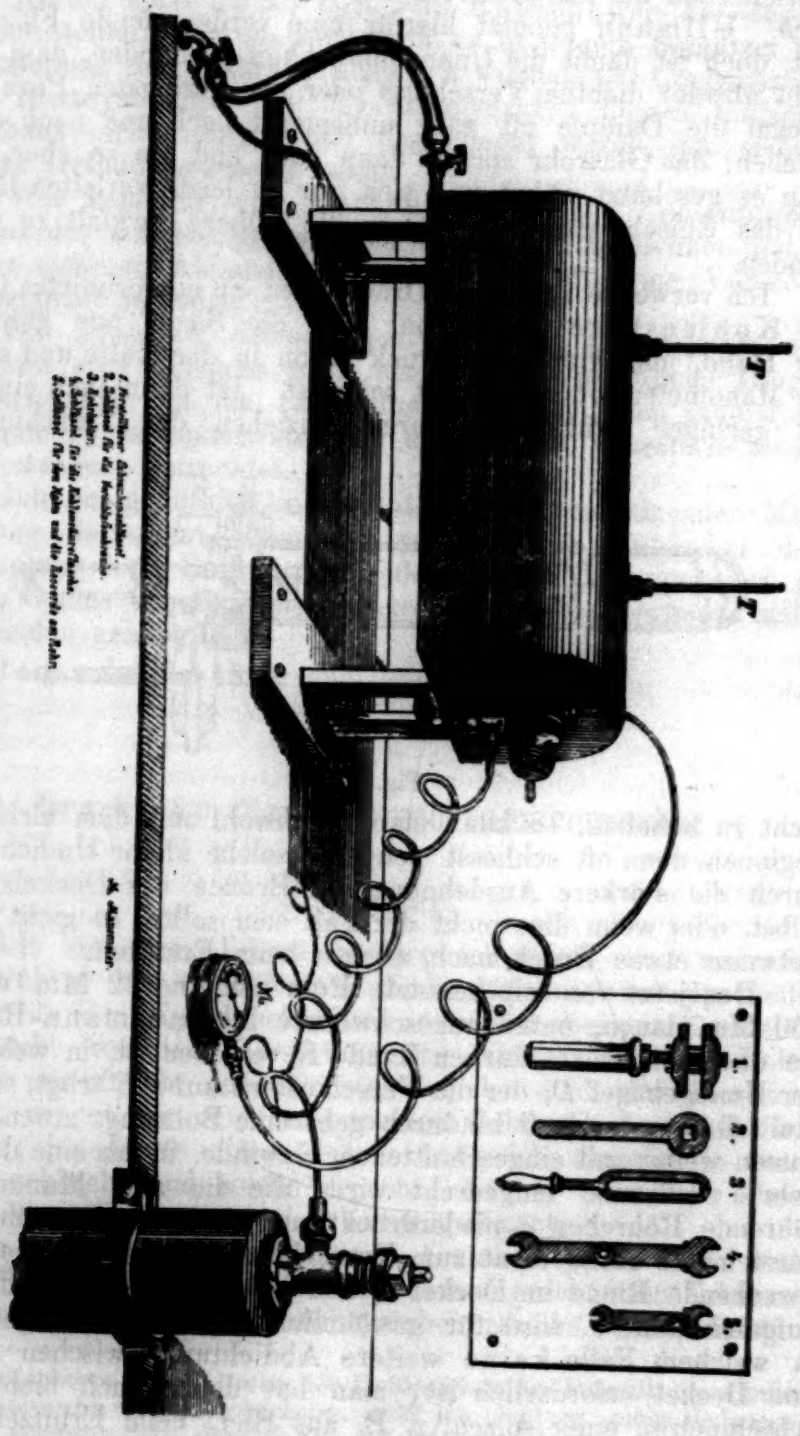


Fig. 2.

höhere Temperaturen zu befürchten. Der Deckel *C* ist rechtwinklig durchbohrt; aussen wird ein kleiner Hahn *c* eingeschraubt, von dem die Verbindung zur Kohlensäureflasche führt; dieses Hähnchen schliesst man nach jedem Druckgeben wieder, der Innendruck des Rohres wird daher nicht von der Stopfbüchse des Kohlensäurehahnes gehalten. Das Gewinde im Ring *B* und jenes im Deckel sind die gleichen, die betreffenden Gegenstücke können daher in ihrer Anordnung nach Bedarf vertauscht werden. Für die Verbindungen, mit dem Manometer einerseits und der Kohlensäureflasche andererseits, verwende ich enge Kupferröhrchen von 2 Mm. lichter Oeffnung, die in etwas weiten Spiralen aufrollen, wodurch man eine genügende Beweglichkeit für das Rohr erhält; an den Verbindungsstellen mit *b* und *G*, welche durch Hartlöthung erzielt sind, werden etwas weitere, etwa 50 Mm. lange Rohrstückchen übergestreift, die von selbst durch Festklemmen oder durch Löthen über *G* und *b* halten; die engen Röhrchen gehen lose hindurch, sie dienen zum Schutz der spröden Löthstelle *n*. Das Manometer wird, je nachdem es passt, entweder nur auf den Tisch gelegt oder an der Wand befestigt. Das Druckrohr kann jedem vorhandenen Erhitzungsofen angepasst hergestellt werden, einmal eingesteckt bleibt es selbst für einige verschiedene Zwecke immer in seiner Lage; für gewöhnlich braucht man die Verbindung mit der Kohlensäureflasche nicht zu lösen, man dreht nur die Verschlussschraube *E* zurück, legt den Deckel auf den Tisch herunter, schiebt die Glasröhre ein, überzeugt sich von der Reinheit der Dichtungsflächen, setzt den Deckel auf, dreht ihn einigemal in etwa $^1/_4$ Drehung hin und her und verschliesst wieder. Um das Rohr während des Anziehens der Bügelschrauben fest zu halten, befestigt man bei schweren Oefen und besonders bei solchen, deren Füsse man auf den Tisch anschrauben kann, an der vorderen Stirnwand, über und unter der Einführungsöffnung für das Rohr, zwei Eisenstückchen, die in die Vertiefungen zwischen den Lappen einpassen, welche auf der Rückseite von *B* die Bügellager überdecken. Ist der Ofen hingegen leicht, so hält man den Bügel mit der einen Hand durch einen verstellbaren Schraubenschlüssel fest oder besser mit einer länglichen Eisenschlinge, die man über *D* streift. Um das Herausnehmen der Glasröhren zu erleichtern, wird mit diesen ein Draht eingelegt, der rückwärts zu einer flachen, aufwärtsstehenden Spirale aufgewunden, vorn zu einem Häkchen umgebogen ist, in welchen man mit einem Drahthaken anfasst; besser noch sind Schiffchen aus dünnem Blech, ganz um eine, oder mit einer Scheidewand in der Mitte versehen, um zwei Röhren von halber Länge zugleich einzuführen.

Statt der starken, sonst üblichen Einschmelzröhren verwende ich nur gewöhnliche, sog. Biegeröhren von 1,5—2 Mm. Wandstärke und dickere nur dann, wenn starke Corrosion während des Erhitzens zu erwarten ist. Manchmal lässt sich das Einschmelzen, selbst bei metallangreifenden Flüssigkeiten, ganz umgehen durch aufrechtes Erhitzen des Druckrohres in Oel-, Luft- oder Dämpfe-Bad und Einstellen einer nur unten geschlossenen Glasröhre, so z. B. Abspaltung der SO_3H-Gruppe durch verdünnte Schwefelsäure. Entwickeln sich metallangreifende Dämpfe, die aber in der Flüssigkeit leicht löslich sind — Erhitzen mit Salzsäure — so genügt oft auch etwas Paraffin oder Mineralöl oben auf der Flüssigkeit und ausreichender Druck oder, beim Erhitzen bis etwa 140°, ein Gummi- oder Korkstopfen oben auf der Glasröhre.

Da wo ein langes Erhitzen erforderlich ist, dürfte sich die Einschaltung eines Druckreductionsventiles empfehlen, welches den Druck selbstthätig constant hält, auch wenn durch eine geringe Undichtheit sonst ein Fallen desselben eintritt. Will man die Einrichtung treffen, dass zugleich mehrere Rohre erhitzt werden können, so braucht man doch nur immer eine Kohlensäureflasche, wenn man diese zunächst mit einem kleinen Vertheiler und erst diesen weiter mit den Rohren verbindet.

Ausser zum Schutze der Einschmelzröhren kann dieses Druckrohr auch noch in anderer Weise gebraucht werden, zunächst als Ersatz der Glasröhren selbst, beim Erhitzen mit Alkalilaugen oder mit Ammoniak.

Beim Arbeiten mit Ammoniak ersetzt man den Broncedeckel durch einen undurchbohrten Deckel aus Schmiedeeisen oder Stahl und dichtet durch Einlegen eines schmalen, etwa 1 Mm. dicken Kupferringes in die Rinne; das Manometer füllt man, wenn überhaupt nöthig — bei Druckbestimmungen — mit Mineralöl, oder schraubt es am Besten ganz ab und verschliesst die Oeffnung in *B* durch eine undurchbohrte Schraube.

Carbonsäuresynthesen nach Schmitt werden in der gleichen Zusammenstellung ausgeführt, wie sie zum Erhitzen der Glasröhren dient, die Alkaliverbindungen der Phenole führt man in Metallschiffchen ein und kann sie vor der Einwirkung der Kohlensäure noch hierselbst im Vacuum trocknen. In gleicher Weise kann man das Rohr auch nur zum Trocknen oder Erhitzen im Vacuum benutzen.

Für Druckdestillationen á la Petroleumsynthese nach Engler wird in horizontaler, schiefer oder aufrechter Stellung zum Hahne heraus destillirt.

Für die Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Gase unter Druck in Flüssigkeiten füllt man von letzteren

ein bestimmtes Volumen in das Druckrohr, bringt dieses in senkrechte Stellung, evacuirt eventuell, giebt Druck, schliesst den Hahn, schüttelt, giebt wieder Druck etc. bis derselbe auf der gewünschten Höhe constant bleibt. Die Absorption der kleinen Flüssigkeitsoberfläche ist beim ruhigen Anfrechtstehen während der kurzen Zeit minimal, das Volumen über der Flüssigkeit kennt man nach dem Gesammtinhalt des Rohres, darnach, unter Berücksichtigung der Manometerangaben das jedesmal zugeführte, sowie das übrig bleibende Gasvolumen, woraus sich dann das absorbirte Volumen berechnet. Wird damit noch die Wägung des Rohres sammt Manometer, sowie die des entsprechend kleinen Gasgefässes, das event. ein zweites solches Rohr ist, verbunden, so lassen sich auch leicht lösliche Gase, bei denen die Absorption der kleinen Flüssigkeitsoberfläche nicht vernachlässigt werden kann, in gleicher Weise behandeln. Durch Austreten durch ein enges Röhrchen — Druckrohr aufrecht eingespannt, Hahn nach unten — in eine graduirte, mit Quecksilber gefüllte Röhre, welche die Flüssigkeit und das sich daraus entwickelnde Gas aufnimmt etc., lassen sich solche Versuche nicht nur der Praxis genügend, sondern auch wissenschaftlich genau gestalten.

Zur Bestimmung der Löslichkeit fester Substanzen in Flüssigkeiten bei höherer Temperatur unter Druck schraubt man auf der inneren Seite der Deckelöffnung bei *g* ein etwa 4 Mm. weites Messing- oder Kupferröhrchen dicht ein, befestigt am Ende ein Zulkowsky'sches Röhrenfilter und verbindet die Hahnöffnung durch einen passenden Vorrathsraccord und Röhrchen mit einem Kolben und weiter mit einem Kühler; im Kolben bleibt die feste Substanz, während das Lösungsmittel theilweise von selbst, der Rest durch Erwärmen übergeht. Vor und nach dem Versuch wird das Druckrohr gewogen. Bei Temperaturen, welchen Kork und Kautschuk, sowie Filtertuch nicht mehr widerstehen, verwendet man ein gleiches Filtrirröhrchen aus Metall, das mit dem engeren verlöthet wird, und als Filtrirmaterial Asbest, Glaswolle oder ein entsprechendes kleines Sandfilter. In ähnlicher Weise lässt sich die Löslichkeit von Calcium- oder Magnesium-Carbonat etc. in Wasser bei Kohlensäuredruck ausführen; das Gas leitet man durch das Filter ein, bis der Druck auch bei längerem Schütteln auf der gewünschten Höhe constant bleibt.

Häufig ist es wichtig zu wissen, wieviel Druck eine Flüssigkeit bei höherer Temperatur ergiebt, nicht blos um bei den Glasröhrenversuchen den äusseren Druck darnach anzupassen, sondern besonders bei der Uebertragung von Laboratoriumsoperationen in den Betrieb; insofern es sich um Substanzen handelt, welche die Metalle nicht angreifen, lassen

sich solche Bestimmungen in diesem Rohr mit der grössten Leichtigkeit ausführen. Auf diese Weise bestimmte ich, dass bei einer gesammten Länge des Rohrinnern, incl. der Wölbung von 555 Mm. und einer Füllung auf 390 Mm. = 300 Ccm. eingefüllter Flüssigkeit das Manometer folgende Pressionen anzeigte:

Alkohol von 95 Vol.-Proc.

190°—192° = 18 At. 208°—210° = 28,5 At.

Wässriges Ammoniak 19,5 %.	Alkoholisches Ammoniak aus Alkohol von 95 %, durch Sättigen bei etwa 10° hergestellt, bei 15° Gasblasen entwickelnd, 13 % NH_3 enth.
98° . . . 5 At.	98° . . . 9,5 At.
178°—182° . . 20 „	158°—162° . . 22 „
209°—210° . . 39 „	195°—200° . . 43 „

Bei 98° wurde im Dampfstrom, auf die höheren Temperaturen im Luftbadofen erhitzt. Man hält die Temperatur so lange auf der gewünschten Höhe constant, bis das Manometer mindestens innerhalb 20 Minuten nicht mehr steigt; es dauert lange, bis dies im Luftbadofen erreicht ist. Die Temperatur im Innern der Röhre ist dann immer noch um 6°—8° niedriger als jene, welche die Thermometer im Luftbade anzeigen. Wenn immer möglich, ist es vorzuziehen, das Druckrohr bei den verschiedenen Operationen im Dampf von Flüssigkeiten zu erhitzen; in strömendem Wasserdampf ist dann z. B. schon nach 15 Minuten die Temperatur auf das Innere übertragen. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass bei Operationen, wo nur eine kurze Erhitzungszeit in der Litteratur angegeben ist, die Temperatur niederer gehalten werden muss, um auf die gleichen Resultate zu kommen, da sich jene Angaben fast immer auf Luftbaderhitzung beziehen, bei allen diesen aber eine so langsame Wärmeübertragung auf das Rohrinnere stattfindet, dass bei kurzem Erhitzen die Temperatur des Inhaltes bei Weitem noch nicht die Angaben der Luftbadthermometer erreicht hatte.

Für eine längere Aufbewahrung selbst condensirter Gase in diesem Rohre empfiehlt sich eine Gummi- oder Bleidichtung in der Rinne.

Man kann dieses Druckrohr, event. in Verbindung mit einem zweiten, auch manchmal dazu gebrauchen, um sich kleinere Mengen von Gasen unter Druck selbst herzustellen, z. B. Wasserstoff, Acetylen; auch Sauerstoff im separaten Erhitzungsrohre.

Für häufigere Arbeiten mit Ammoniak unter Druck lässt man sich Deckel, Hahn und Verbindungen aus Eisen herstellen, für ein- oder zweimal kann man aber auch ohne der Garnitur zu sehr zu schaden, mit jener aus Kupfer und Bronce arbeiten.

Bei Aenderungen an der Zusammenstellung werden die Dichtungen unter dem Hahn und Zapfen neu hergestellt, aus Asbestscheibchen, die mit Oel oder für trocknes Erhitzen mit Wasserglas getränkt werden; durch Druckgeben überzeugt man sich vom dichten Schluss, Undichtheiten findet man durch Bestreichen mit Seifenwasser oder Untertauchen des Rohrkopfes unter Wasser. Vor einer längeren Aussergebrauchsstellung fettet man das Rohr innen und aussen gut ein.

Das jetzt von mir benutzte Druckrohr wurde mir von der Firma Dr. Peters und Rost in Berlin geliefert, es war sammt Deckel anf 200 Atm. probirt, ich habe öfters mit 60 bis 80 Atm. bei 250°—280° damit gearbeitet; für die meisten Fälle genügt ein Druck von 20—40 Atm.

Basel, im December 1895.

Ueber γ-Carbodiphenylimid;

von

C. Schall.

1. Die Extractionsversuche der Herren von Miller und J. Plöchl mit Ligroïn und Blausäure an γ-Carbodiphenylimid beweisen nichts für ihre Auffassung des letzteren als Gemisch von α- und β-Form (Ber. 28, 1010). Behufs Studiums der Ligroïneinwirkung verwandte ich geschliffene Glascylinder, welche auf die das γ-Diimid tragenden Glasscheiben aufgekittet wurden. Einfüllung des Ligroïns (Siedep. 30°—50°, trocken) erst nach Mikroskopeinstellung, sofortige Beobachtung. Es entsteht momentan an der Oberfläche der γ-Verbindung eine Art Netzwerk kleiner, undeutlicher Gebilde (Gries), ganz verschieden von den Nadeln des β-Diimids aus Benzol. Hellt sich zwischen gekreuzten Nicols allmählich mehr und mehr auf. Bei hinreichend dünner γ-Diimidschicht zeigt das Mikroskop deutlich, wie jene erwähnten Gebilde vom Ligroïn rasch aufgenommen werden, während gleichzeitig sich aus letzterem sehr schwer lösliche Krystalle der β-Form abscheiden.[1]) Dieselben setzen sich an bereits vorhandene oder, zuweilen, wohl durch Strömungen dazu veranlasst, auch ausserhalb des bereits genannten Netzwerks an. An den Abscheidungsstellen enthält daher das Ligroïn die geringste, gelöste Substanzmenge, dort

[1]) Diese Abscheidung ist mit der von Miller'schen und Plöchl'schen Auffassung der γ-Verbindung als Gemisch unvereinbar. Denn plötzliche Polymerisation etwa durch Ligroïne extrahirten α-Diimids (s. auch meine und Paschkowetzky's Abhandlung, Ber. 25, 2887) findet nicht statt. Sondern das Ligroïn bewirkt die Griesbildung, welche letztere auch bei mehrstündigem Liegenlassen von reinstem γ-Diimid in dünner Schicht, bei schwacher Erwärmung (keine Carbodiphenylimidverflüchtigung!) von selbst eintritt.

geht daher das Netzwerk am schnellsten in Solution, offenbar wird aus diesem Grunde die Erscheinung eines Hofs um die Krystalle erzeugt. Man bemerkt somit ferner, wie sich allmählich auf dem Netzwerk langsam wachsende, rundliche, dunkler (an den Rändern bald nadelig) erscheinende Formen auflagern, welche die weitere Beobachtung theils erschweren, theils wohl durch unmittelbare Berührung, bei tieferem Eindringen des Ligroïns, eine immer mehr beschleunigte Umwandlung des unter den Krystallen (aus noch vorhandenem γ-Diimid) stets neugebildeten Netzwerks in β-Verbindung veranlassen. — Die Umwandlung der γ-Form unter Vermittlung der lösenden Wirkung einer Flüssigkeit zeigt sich deutlicher bei Verwendung von nahe absolutem Alkohol statt Ligroïn. Bei gelinder Erwärmung und tüchtigem Schütteln gelingt es zuweilen, im Alkohol weit grössere γ- als β-Diimidmengen aufzunehmen. Plötzlich aber tritt der Uebergang ein und genau wie bei übersättigter Solution auf Zusatz eines Krystalls fällt plötzlich der grösste Theil des Hineingebrachten als β-Verbindung heraus. Alkohol löst letztere viel mehr als Ligroïn, weshalb die Umwandlung hier erst bei stärkerem Lösungsgehalt vor sich geht. — Die Transformation von glasigem in krystallinisches Arsenigsäureanhydrid durch Wasser (oder Wasserdampf)[1]) ist schliesslich von O. Lehmann (Mol. Phys. 1, 725) ganz analog durch continuirliches in Lösung gehen von Anhydrid und beständige Wiederabscheidung als krystallinische Modification erklärt worden.

2. Nach den Herren v. Miller und J. Plöchl besitzt ferner β-Carbodiphenylimid die dreifache Formel der α-Verbindung (a. a. O. 1007). In erstarrendem Benzol finden sie M = 585—622 berechnet 582 für reinste Substanz, so dass ein α-Diimidgehalt ausgeschlossen erscheint.[2]) Sie schliessen deshalb (a. a. O. 1008): „Beim Erhitzen wird die β-Form, wie auch die Molekular-Gewichtsbestimmungen bei höherer Temperatur gegenüber den in erstarrtem Benzol ausgeführten zeigen, in einfache (d. h. α-Diimid) Moleküle gespalten u. s. w.“ — Verdunstet man aber eine kalt bereitete benzolische, möglichst concentrirte Lösung von reinster β-Form (nicht über 110° getrocknet) bei Zimmertemperatur möglichst rasch (unter lebhafter Bewegung, in dünner Schicht), so ist der Wärmegrad dieser Solution, schon durch die Verdunstungskälte, sicher nur wenig von der Erstarrungstemperatur des Benzols entfernt.

[1]) Analog derjenigen der γ-Form durch den Dampf kochenden Alkohols (Ber. 27, 2697), welche die Herren von Miller und J. Plöchl so merkwürdig finden.

[2]) Meine Molekular-Gewichtsbestimmungen sprechen nur scheinbar dagegen, wovon a. a. O. die Rede sein wird. Siehe auch das Verhalten benzolischer Solution gegen Blausäure (Laubenheimer, a. a. O. 13, 2156).

Ein α-Diimidgehalt wäre also nach dem Gesagten (bis auf Spuren) ausgeschlossen. Demnach kann die γ-Form nicht entstehen. Denn diese stellt nach genannten Herren ein Gemisch von α- und β-Verbindung, wenn auch in wechselnden Verhältnissen, vor. Trotzdem bildet sich, unter den angegebenen Verdunstungsbedingungen vollkommen (noch bei 600facher Vergrösserung) durchsichtiges, glasartiges γ-Diimid, zwischen gekreuzten Nicols ganz dunkel erscheinend. Letzteres kann also, selbst auf Grund von Miller und Plöchl'scher Versuchsresultate, kein Gemisch sein.

3. Unter Gemisch, falls es im festen Aggregatzustand befindlich, versteht die moderne (insbesondere physikalische) Chemie ein mechanisches Gemenge. Durch rasche und innige Mischung von α- und β-Diimid sollte daher die glasartige γ-Form darstellbar sein. Ich erhielt aber, selbst auf dem Wasserbad, nur eine weisse, undurchsichtige, bei entsprechendem α-Diimidüberschuss zähflüssige Masse.[1]) Andauernde Einwirkung bei höherer oder niederer Temperatur legt die Möglichkeit gegenseitiger Lösung statt Mischung nahe.

4. Hr. Prof. O. Lehmann hat, auf meine Bitte hin, einige Präparate eines durch Liegen in dünner Schicht krystalnisch gewordenen γ-Diimids[2]) untersucht, wofür ich ihm an dieser Stelle bestens danke. Brieflich theilt er mir Folgendes mit: „Bei den mir vorgelegten Präparaten beobachtete ich neben grossen, blättrigen Krystallen eine milchartige, in durchfallendem Licht bräunliche Trübung, welche, wie die Untersuchung mit starker Vergrösserung und bei Erwärmung des Präparats lehrte, theilweise durch einen Tröpfcheniederschlag, theilweise durch die Ausscheidung feiner Nadeln bedingt war, deren Schmelzpunkt niedriger zu sein schien, als der der blätterartigen Krystalle. Jedenfalls waren die Nadeln, welche durch längeres Constanthalten der erhöhten Temperatur in grösseren Dimensionen erhalten werden konnten und auch da und dort in der armorphen Masse selbst unmittelbar neben oder auf den blätterartigen Krystallen auskrystallisirten, mit letzteren nicht identisch. Eine Umwandlung der blätterartigen in die nadelartige Modification konnte nicht beobachtet werden." — Das Auskrystallisiren und namentlich Wachsen der von Prof. Lehmann beobachteten Nadeln in einer amorphen Grundmasse, bei erhöhter Temperatur (welche eine Umwandlung von

[1]) Aus mit α-Diimid verriebener γ-Form (Mischung bei gelinder Erwärmung) scheidet sich im Gegentheil zuweilen β-Verbindung aus. Ueber α-Diimiddarstellung s. später a. a. O.

[2]) Aus geschmolzenem β-Diimid (a. a. 26, 3064), eine Bereitungsweise, welche die Herren v. Miller und J. Plöchel nicht zu kennen scheinen. Durch Reiben während der Verflüssigung wandelt sich dieses γ-Diimid sicher in die β-Form um.

etwa vorhandenem α-Diimid ausschliesst) ist völlig unerklärlich, wenn γ-Diimid ein blosses Gemisch von α- und β-Form vorstellt.

Die sub 1—4 genannten Thatsachen genügen wohl für jeden Unbefangenen, letztere Ansicht endgültig zu verwerfen. — Schliesslich könnte man noch an eine „feste Lösung" von flüssiger α-Verbindung (oder dessen Additionsprodukt mit β-Diimid) in der β-Form als Lösungsmittel denken. Da aber letztere krystallinisch ist, sollte es auch die „feste Lösung" sein (s. z. B. Thiophen, Pyrrol, Pyridin in Benzol[1]). — Die in Prof. Lehmann's Mittheilungen erwähnten Blätter und Nadeln, welche bei Erwärmung unverändert bleiben oder wachsen, sind wohl eben deshalb keine Molekular-Verbindungen von β- mit α-Diimid oder Benzol. Doch sehen die Nadeln denen des β-Diimids (aus Benzol) ganz ähnlich. Reinstes γ-Diimid (s. Bereitung sub 2), nach theilweiser Griesbildung und einigem Liegen mehrstündig auf 110° erhitzt, geht in dünner Schicht unter vorhergehender Annahme eines geschmolzenen Aussehens ebenfalls in lange Nadeln und Blätter über (unter gekreuzten Nicols in lebhaften Farben spielend). An der Berührungsstelle mit dem anscheinend unverändert gebliebenen Gries finden sich Blätter, welche im Innern noch dessen Structur zeigen. Trotzdem geht der Gries, ca. 18stündig auf 110° erwärmt, auch in grosse compacte Krystalle über. — Dass die erwähnten Nadeln und Blätter sich nach Prof. Lehmann (s. oben) nicht in einander umwandeln, spricht noch nicht gegen zwei verschiedene Modificationen (s. z. B. O. Lehmann a. a. O. 1, 694—695, Stilbenchlorid und Phtalophenon), auch wenn ein ursprünglicher α-Diimidgehalt der Blätter sich in β-Form (unter Beibehaltung der abweichenden Krystallgestalt) verwandelt hätte, was bei langem Liegen sicher eintreten wird.

Aus dem Dargelegten lässt sich also sehr wohl schliessen, dass γ-Carbodiphenylimid frisch bereitet (oder das nach längerem Liegen entstehende Produkt) mindestens eine besondere, physikalische Modification des β-Carbodiphenylimids enthalten, welche ich von Anfang an, als in der γ-Form vorliegend, annahm.[2])

Bei aufmerksamem Durchlesen meiner Abhandlungen hätten schliesslich die Hrn. von Miller und J. Plöchl wohl finden können, dass meine Aeusserungen bezw. verschiedener Molekular-Gewichte von β- nnd γ-Carbodiphenylimid (bezw. Bestimmungen s. a. a. O. 27, 2261 und Zeitschr. phys.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 13, 2.

[2]) Dies Resultat würde durch etwa im β-Diimid noch entdeckte unbekannte Beimengungen nicht ungültig. Denn gerade an letztere erscheint die Existenz labiler Formen zuweilen gebunden. (O. Lehmann, a. a. O. 792—793.)

Chem. 12, 149) sich auf unterschiedliche Concentrationen beziehen oder blosse Möglichkeiten erörtern. Aus dem Gang der erhaltenen Versuchszahlen ergiebt sich ferner (wie auch inzwischen das Experiment bestätigte), dass bei gleichem Lösungsgehalt für beide Diimide sich genügend übereinstimmende Werthe für die Gefrierpunktserniedrigung einstellen, sobald nicht durch zu lange und zu hohe Erwärmung etwa eines der beiden Diimide stark α-diimidhaltig wird. Die Identität meiner γ-Form mit dem von den Hrn. von Miller und J. Plöchl untersuchten, hochschmelzenden Carbodiphenylimid findet sich gleichfalls an keiner Stelle in meinen Publicationen behauptet. Im Uebrigen betrachte ich durch die beschriebenen, sorgfältigst ausgeführten Versuche die Discussion über die Auffassungsweise des γ-Diimids, ferneren neuen und widerlegbaren Aeusserungen der Hrn. von Miller u. J. Plöchl gegenüber, von meiner Seite als geschlossen.

Zürich, Universitätslaboratorium, Januar 1896.

Zur Kenntniss der Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile;

von

A. Lottermoser.

(Vorläufige Mittheilung.)

In einer Mittheilung dieses Journals wies R. Walther[1]) auf eine Reaction hin, nach welcher 2 Mol. Benzonitril mit 1 Mol. Anilin und 2 Atomen Natrium in Benzollösung neben NaCN die Natriumverbindung des schon von Bernthsen beschriebenen[2]) Benzenylphenylamidins ergeben. Ich hatte, wie in dieser Mittheilung erwähnt wurde, die weitere Ausarbeitung dieser Reaction unternommen und möchte, um mir das Gebiet zu sichern, einige Angaben über die gewonnenen Resultate machen. Es wurden von mir nach obiger Reaction bis jetzt ausser dem schon erwähnten noch folgende Amidine dargestellt, und, soweit sie noch nicht bekannt waren, näher untersucht: Benzenylorthotolylamidin, Benzenylparatolylamidin, Phenacetphenylamidin, Orthotoluphenylamidin, Paratoluphenylamidin, α-Naphtophenylamidin, β-Naphtophenylamidin.

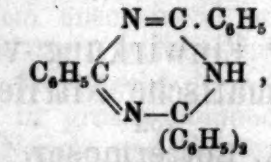
Bei der Darstellung des Benzenylparatolylamidin waren in sofern Schwierigkeiten zu überwinden, als derselbe nur in trockner Aetherlösung sicher gewonnen wurde, während in Benzollösung meist (mit Ausnahme eines Falles) ein anderer

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 92.
[2]) Ann. Chem. 182, 350.

Körper entstand, dessen Constitution bis jetzt noch nicht festgestellt werden konnte; da derselbe aber durch ein Platinchloriddoppelsalz wohl charakterisirt ist, also einen einheitlichen Körper darstellt, hoffe ich durch rationelle Spaltung über seine Natur noch Klarheit zu erlangen. Es ist nicht unmöglich, dass hierbei die Methylgruppe des Paratoluidins einen Einfluss ausüben könnte, und ich werde deshalb noch das Verhalten der Xylidine bei der Amidinbildung untersuchen.

Es wurde ferner von mir versucht, durch Acetylirung der Amidine (ähnlich wie v. Pechmann durch Methylirung Ber. 28, 2365) und Darstellung des Benzenylphenylamidins nach der Methode von Marckwald und Wolff[1]) einmal aus Thiobenzamid und Quecksilberanilidchlorid, andererseits aus Thiobenzanilid und Quecksilberamidchlorid, die wirkliche Constitution der einfach substituirten Amidine zu ergründen.

Mein Hauptaugenmerk aber habe ich auf die Untersuchung eines Körpers gelenkt, welcher durch Behandlung von Benzonitril in Benzollösung mit Natrium entsteht, und aller Wahrscheinlichkeit nach als Dihydrotetraphenyltriazin,



anzusprechen ist, da die gut charakterisirten Spaltungsprodukte, die erhalten wurden durch Einschluss mit alkoholischer Kalilauge, mit JC_2H_5, BrC_2H_5, $HClNH_2$—NHC_6H_5, $HClNH_2OH$ und die leichte Ueberführbarkeit in Kyaphenin, das symmetrische Triphenyltriazin, mit voller Bestimmtheit darauf hinweisen.

Merkwürdiger Weise aber ist es mir bis jetzt trotz mannigfacher Versuche noch nicht gelungen, analoge Körper durch Behandeln der Tolunitrile und des β-Naphtonitrils in Benzollösung mit Natrium zu gewinnen, doch hoffe ich auch hier durch Abänderung der Versuchsbedingungen brauchbare Resultate zu erzielen.

Dresden, organ.-chem. Laboratorium der techn. Hochschule, Januar 1896.

---

[1]) Ber. 25, 3116.

Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2};

von

Wl. Ipatiew.

Um monosubstituirte Acetylenkohlenwasserstoffe von bisubstituirten zu unterscheiden, benutzt man gewöhnlich die charakteristische Reaction der Kohlenwasserstoffe mit einer ammoniakalischen Kupferchlorür- oder Silbernitratlösung, welche so genau ist, dass man auf Grund ihrer die chemische Reinheit eines bisubstituirten Acetylens beurtheilen kann. Was aber die Unterscheidung von Kohlenwasserstoffen vom Typus des Allens von bisubstituirten Acetylenen anbelangt, haben wir keine Reaction, welche uns erlauben würde, diese beiden Klassen von Kohlenwasserstoffen ebenso genau zu charakterisiren.

Bisubstituirte Acetylenkohlenwasserstoffe sind von A. Faworsky eingehend untersucht worden. In seiner Abhandlung: „Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}“[1]) hat er eine allgemeine Methode ihrer Darstellung gegeben und ihre Fähigkeit gezeigt, sich in Gegenwart von metallischem Natrium zu monosubstituirten Acetylenen zu isomerisiren, welche ihrerseits in Gegenwart von weingeistigem Alkali bisubstituirte Acetylene bilden.

Die Untersuchungen von A. Faworsky[2]) und G. Gustavson[3]) zeigen aber auch, dass die Allenkohlenwasserstoffe sich ebenfalls in Gegenwart von metallischem Natrium, gleich den bisubstituirten Acetylenen, zu monosubstituirten isomerisiren, weshalb diese Reaction, als gemeinsame für beide Klassen von Kohlenwasserstoffen, zu ihrer Unterscheidung nicht dienen kann.

Eine zweite, für bisubstituirte Acetylene charakteristische Reaction ist ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, welche dieselben, nach den Versuchen von Faworsky und Béhal[4]), in Ketone umwandelt. Die Arbeiten von Albizky[5]) haben aber

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 382 ff. [2]) Das.
[3]) Das. 38, 202.
[4]) Ber. 21, 718.
[5]) Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 19, 364.

gezeigt, dass unter Einwirkung von Schwefelsäure aus Dimethylallen das Methylisopropylketon entsteht und dass folglich diese Reaction auch nicht zur Unterscheidung der erwähnten Kohlenwasserstoffe dienen kann.

In der in letzter Zeit erschienenen Arbeit von Faworsky: „Ueber Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen, gechlorten Alkohole“ etc.[1]) ist die Einwirkung von unterchloriger Säure auf bisubstituirte Acetylene untersucht worden, wobei asymmetrische α-Dichlorketone entstehen:

$$\begin{matrix} R \\ | \\ C \\ \| \\ C \\ | \\ R' \end{matrix} + 2HClO = \begin{matrix} R \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO \\ | \\ R' \end{matrix} + H_2O,$$

und die Reaction dermassen regelmässig verläuft, dass sie zur Charakterisirung der genannten Kohlenwasserstoffe benutzt werden kann.

Aber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Allenkohlenwasserstoffe ist bis jetzt noch nicht untersucht worden, und nur die Thatsache der Addirung von unterchloriger Säure zu Allen constatirt worden, wobei das symmetrische Dichloraceton entsteht. Ob nun unter diesen Bedingungen die homologen Allenkohlenwasserstoffe symmetrische α-Dichlorketone bilden werden, oder irgend welche andere charakteristische Produkte, können nur zukünftige Untersuchungen zeigen.

Da ich nun während einer unternommenen Arbeit genöthigt war, ein bisubstituirtes Acetylen von einem Allenkohlenwasserstoff zu unterscheiden und keine Reaction vorfand, welche ich dazu benutzen konnte, versuchte ich die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die beiden Klassen der Kohlenwasserstoffe, um eventuell darin eine charakteristische Reaction zu diesem Zwecke zu finden.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die genannten Kohlenwasserstoffe, wie aus der geringen Anzahl von vorhandenen Literaturangaben zu ersehen ist, blieb bis jetzt beinahe völlig ununtersucht, und es ist ganz unmöglich, aus dem vorhandenen Material irgend welche Schlussfolgerungen über die

[1]) Dies Journ. [2] 51, 533.

Art und Weise der Addition von Bromwssserstoff zu Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_nH_{n\,2-2}$ zu ziehen.

Reboul[1]) untersuchte die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Valerylen C_5H_8, welches bekanntlich aus einem Gemisch von zwei Isomeren, des Methyläthylacetylens und Dimethylallens bestand. Er erhielt einen ungesättigten Bromkohlenwasserstoff, C_5H_8HBr, vom Siedep. 115° und ein Dibromid, $C_5H_8 2HBr$, mit dem Siedep. 180°. Da das Ausgangsmaterial ein Gemisch von einem bisubstituirten Acetylen und einem Allenkohlenwasserstoff war und andererseits die erhaltenen Bromüre nicht näher untersucht waren, kann man selbstverständlich aus der Arbeit auch keine Schlüsse über die Reihenfolge der Addition machen.

Wislicenus und Hölz[2]) liessen gasförmigen Bromwasserstoff auf das Crotonylen $CH_3-C\equiv C-CH_3$ einwirken und erhielten ein Monobrompseudobutylen vom Siedep. 83°—84° und ein Dibromid vom Siedep. 144°—145°:

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + HBr = CH_3-CBr=CH-CH_3\ ;$$

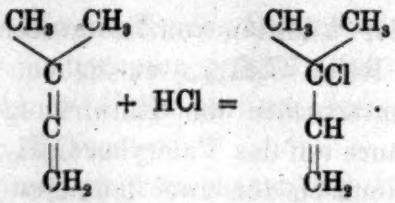
$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + 2HBr = CH_3-CBr_2-CH_2-CH_3\ .$$

Aber nach den Untersuchungen von A. Faworsky und Desbout[3]) war das Crotonylen von Wislicenus und Hölz kein reines Dimethylacetylen, sondern enthielt auch Aethylacetylen, und auch diese Arbeit giebt folglich keine Andeutungen über den Process der Addition von Bromwasserstoff zu dem bisubstituirten Acetylen.

Von Interesse ist in diesem Falle auch die Arbeit von J. Kondakow[4]), welcher Dimethylallen mit Chlorwasserstoff bearbeitete. Beim Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in auf 0° abgekühltes Dimethylallen entsteht ein ungesättigtes Monochlorid folgender Zusammensetzung:

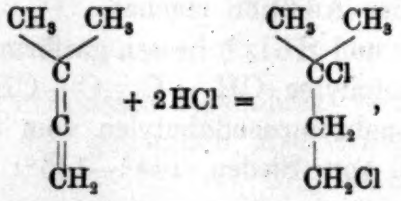
---

[1]) Zeitschr. Chem. 1867, 173.
[2]) Ann. Chem. 250, 232.
[3]) Dies. Journ. [2] 42, 149.
[4]) Ber. 26, R. 96.



Um allen Kohlenwasserstoff in das Monochlorid umzuwandeln, muss man ihn etwa 6 Mal mit Chlorwasserstoff sättigen und das Produkt längere Zeit darnach bei Zimmertemperatur stehen lassen.

Wenn man das Dimethylallen mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 90° erhitzt, erhält man das Dichlorid:



sodann das oben erwähnte Monochlorid und ein Gemenge von anderen, noch nicht genügend untersuchten Chloriden.

Diese interessante Untersuchung wirft ein Licht auf die Reihenfolge der Addition von Chlorwasserstoff zu dem Dimethylallen, und die dabei entstehenden Produkte sind charakteristisch genug, um zur Unterscheidung von Kohlenwasserstoffen dienen zu können.

Leider ist aber das von Kondakow benutzte Verfahren nicht ganz einfach und bequem in der Ausführung; ebenso fehlt es auch an Angaben über die Ausbeute der Produkte, was besonders wichtig ist, wenn man keine sehr grossen Quantitäten des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs zur Verfügung hat.

In Folge dessen unternahm ich, die Additionsprodukte von Bromwasserstoff zu Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-2} näher zu untersuchen und zwar unter anderen Bedingungen, als es bis jetzt geschehen war.

Zu meinen Untersuchungen benutzte ich eine Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig, welche durch Sättigen von letzterem mit gasförmigem Bromwasserstoff anfangs bei Zimmertemperatur, schliesslich bei 0° bereitet wurde. Eine solche

Lösung, von kaum gelblicher Farbe, enthielt gewöhnlich von 43% bis 48% Bromwasserstoff.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dimethylallen. Das Dimethylallen vom Siedep. 39,5°—41° wurde aus dem Bromtrimethyläthylen vom Siedep. 118°—120° dargestellt. Mit Bromwasserstoff wurde es folgender Weise bearbeitet. Der Kolben mit dem Dimethylallen stand in Eiswasser und hatte einen doppelt durchbohrten Stopfen, welcher mit einem Trichter mit Hahn und eingeschliffenem Stöpsel und mit einem etwas gebogenen Glasrohr versehen war. Die vorher mit Eiswasser abgekühlte Eisessiglösung des Bromwasserstoffs wurde aus dem Trichter tropfenweise unter stetigem Umschütteln des Kolbens zugegossen, wobei der Bromwasserstoff von Anfang bis zu Ende der Reaction vollständig absorbirt wurde, da aus dem Glasrohr keine Ausscheidung desselben zu bemerken war.

Nach Beendigung der Reaction bestand der schwach röthlich gefärbte Inhalt des Kolbens aus zwei Schichten; die untere, schwere Schicht enthielt das Bromür, die obere bestand aus Eisessig mit dem überschüssigen Bromwasserstoff. Das Reactionsprodukt wurde in einen grossen, mit Wasser und Eis gefüllten Scheidetrichter umgegossen, die untere, schwere Schicht des Bromids zwei Mal mit Eiswasser gewaschen, von der wässrigen Lösung getrennt, mit pulvrigem Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck destillirt. Wie gut die Ausbeute des Bromids ist, kann man aus folgendem Versuche sehen.

Zu 25 Grm. Dimethylallen[1]) wurden 163 Grm. der eisessigsauren Bromwasserstofflösung, 73 Grm. Bromwasserstoff oder 46,6% desselben enthaltend, zugegeben und 70 Grm. Rohprodukt, statt der für die Verbindung $C_5H_8 2HBr$ theoretischen 81 Grm. erhalten.

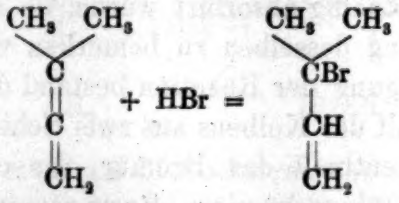
Das getrocknete Bromid wurde unter einem Druck von 15 Mm. der Destillation unterworfen, welche gegen 40° anfing, alsdann stieg das Thermometer rasch auf 74°, und bis 75° ging beinahe Alles über; im Destillirkölbchen blieb nur ein geringer Harzrückstand zurück.

[1]) 25 Grm. Dimethylallen entsprechen 59 Grm. Bromwasserstoff, ich nahm jedoch in meinen Versuchen immer einen Ueberschuss des letzteren.

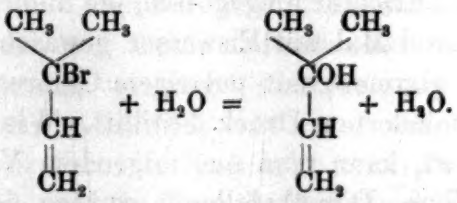
Die Resultate der Destillation sind folgende:

1.	40°—74°	5 Grm.
2.	74°—75°	63 „
	im Ganzen	68 Grm.

Die erste Fraction wurde mit einem Ueberschuss von Wasser stehen gelassen, bis noch eine Auflösung zu bemerken war, die saure, wässrige Flüssigkeit wurde abfiltrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt, wobei sich ein Oel abschied, das den Geruch der tertiären Alkohole, aber weniger scharf und an Isoprenalkohol erinnernd, hatte; wegen der geringen Quantität des Oels konnte aber von seiner Untersuchung nicht die Rede sein. Aber auf Grund seiner Fähigkeit, sich leicht in Wasser zu lösen, konnte man schliessen, dass das niedrig siedende Bromid ein tertiäres ungesättigtes Monobromid ist:



und mit Wasser Isoprenalkohol bilden musste nach der Gleichung:



Die zweite Fraction, 74°—75°, erwies sich als ein Amylendibromid $C_5H_{10}Br_2$, das bis jetzt nicht dargestellt war. Die Ausbeute beträgt 75% der theoretischen, auf den ursprünglichen Kohlenwasserstoff berechnet.

Das spec. Gew. wurde bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	17,6216.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . . .	19,6190.
„ „ „ mit der Substanz bei 0° .	21,0142.
Das spec. Gew. bei 0°	1,6975.

Das Dibromid ist eine klare Flüssigkeit, welche sich beim Stehen an der Luft nicht verändert. Unter allen bekannten Amylendibromiden hat das von mir erhaltene den höchsten

Siedepunkt, mit Ausnahme des von Gustavson und Demianow erhaltenen Pentamethylendibromids.

Um die Constitution des erhaltenen Dibromids zu ermitteln, wurde es in das entsprechende Glycol übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden 40 Grm. davon in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 15procent. Kaliumcarbonatlösung erwärmt. Das Bromid ging rasch in Lösung über, ungefähr im Verlaufe von 6—7 Stunden. Der Kolbeninhalt wurde alsdann der Destillation unterworfen, bis zur beginnenden Abscheidung von Bromkalium, der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt und zum alkoholischen Auszuge, um das in Lösung übergegangene Bromkalium auszuscheiden, ein gleiches Volum Aether zugefügt. Nach Abdestilliren des Alkohols und Aethers hinterblieb eine dicke Flüssigkeit, welche aus dem Oelbade destillirt wurde. Die Destillation begann gegen 110°, das Thermometer stieg dann auf 200°, und bis 210° ging die Hauptfraction über. Die Resultate der Destillation sind folgende:

1. 110°—200°.
2. 200°—210° . . . . 8 Grm.

Die zweite Fraction wurde nochmals destillirt und dabei gegen 4 Grm. eines von 202°—204° siedenden Glycols erhalten, welches eine farblose, dickflüssige, syrupartige Flüssigkeit mit einem bitterlich-brennenden Geschmack vorstellte.

Das spec. Gew. wurde bei 0° bestimmt.

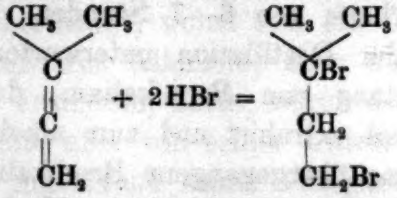
Gewicht des Pyknometers	16,8936.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	17,8946.
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	17,8884.
Das spec. Gew. bei 0°	0,994.

Nach seiner Siedetemperatur und seinem spec. Gew. ist das von mir erhaltene Glycol vollkommen identisch mit dem Glycol von J. Kondakow[1]), welches die Constitution $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_2(OH)$ hat, bei 202°—203° siedet und das spec. Gew. 0,9951 hat. Dieses Glycol wurde von Kondakow aus dem β-Dimethyltrimethylendichlorid $(CH_3)_2CClCH_2CH_2Cl$ dargestellt, welches seinerseits bei der Bearbeitung von Dimethylallen mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen

[1]) Ber. 26, R. 96.

Röhren entsteht. Die Constitution dieses Glycols wurde von Kondakow durch Oxydation mittelst 1procent. Kaliumpermanganatlösung, wobei β-Oxyvaleriansäure gebildet wird, bewiesen.

Auf Grund dessen muss das Dibromid, welches aus 2 Mol. Bromwasserstoff und 1 Mol. Dimethylallen entsteht und das oben erwähnte Glycol liefert, folgende Constitution haben:



und als ein β-Dimethyltrimethylendibromid anerkannt werden.

Aus den Reactionsprodukten des Bromwasserstoffs und Dimethylallens ist zu ersehen, dass die Reaction anders verläuft, als man erwarten könnte nach den Regelmässigkeiten, welche bis jetzt für die Addition der Haloïdwasserstoffsäuren zu ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen festgestellt sind.

Es lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass in erster Phase ein tertiäres Monobromid entsteht, was durch seine Fähigkeit, sich leicht in Wasser zu lösen, bestätigt wird; das zweite Molekül Bromwasserstoff lagert sich in der Weise an, dass das Bromatom zu dem am meisten hydrogenisirten Kohlenstoffatom tritt, und folglich keine Anhäufung von Methylgruppen im Molekül beobachtet wird.

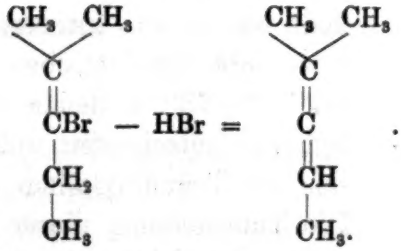
Um einen weiteren Beweis der gegebenen Structur des erhaltenen Dibromids zu liefern, habe ich versucht, eine kleine Menge davon mit Zinkstaub in Gegenwart von Alkohol zu bearbeiten, unter den Bedingungen, welche Gustavson zur Darstellung von Trimethylen angiebt.

Wenn ein Dibromid die Bromatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthält und dasselbe mit Zinkstaub und Alkohol bearbeitet wird, so beginnt die Reaction bekanntlich von selbst schon nach einigen Minuten und ist so stürmisch, dass der Kolbeninhalt aus dem Kölbchen herausgeschleudert wird. Wenn im Gegentheile die Bromatome nicht an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, beginnt die Reaction erst beim Erwärmen und geht sehr ruhig vor sich.

Ein entsprechender Versuch mit meinem Dibromid zeigte, dass die Reaction erst bei 40° anfängt und sehr regelmässig verläuft, während das Amylendibromid, $(CH_3)_2CBrCHBrCH_3$, aus welchem das Dimethylallen dargestellt wurde, mit Zinkstaub uud Alkohol ohne jegliches Erwärmen eine so heftige Reaction giebt, dass die Mischung aus dem Kölbchen herausgeworfen wird.

Auf diese Weise entsteht bei der Einwirkung einer eisessigsauren Bromwasserstofflösung auf Dimethylallen als Hauptprodukt das β-Dimethyltrimethylendibromid, welches in der Hinsicht von Interesse ist, dass sich aus demselbem ein Kohlenwasserstoff mit geschlossener Kette darstellen lässt; die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs wird meine nächste Aufgabe sein.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Trimethylallen. Der Kohlenwasserstoff, C_6H_{10}, welcher sich aus dem Monobromhexylen vom Siedep. 138°—141° durch Entziehen von Bromwasserstoff mittelst weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren bei 150° bildet, müsste eigentlich ein trisubstituirtes Allen, das Isomethylallen sein, nach der Gleichung:

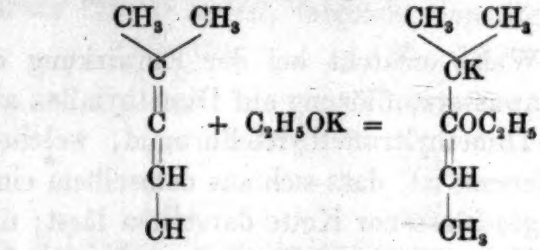


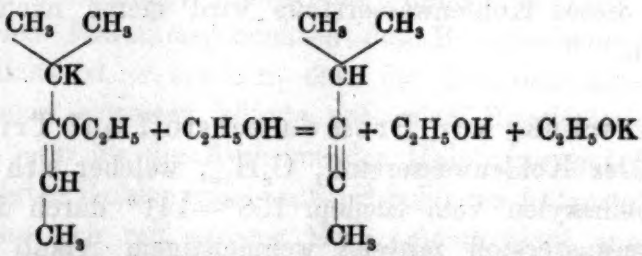
Allein nach den Untersuchungen von Faworsky[1]) über die Isomerisation von Kohlenwasserstoffen unter Einfluss von weingeistigem Alkali muss dieser Kohlenwasserstoff einer Reihe von nach einander folgenden intermediären Reactionen unterliegen, welche in Aufnahme von Elementen des Alkohols und deren Abgabe in anderer Richtung bestehen, und sich dabei zu einem bisubstituirten Acetylenkohlenwasserstoff isomerisiren, da in solchen Fällen das Streben, mehrfache Bindungen im Kohlenwasserstoffe zu concentriren, vorhanden ist. Das ent-

[1]) Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe etc. a. a. O.

stehende bisubstituirte Acetylen hat nach der Ansicht von Faworsky eine stabilere Form, da die gegenseitigen Einflüsse der Atome in diesem Falle am vollkommensten im Gleichgewicht gegen einander sind.

Das Kaliumalkoholat müsste nach dem Schema von Faworsky in folgender Weise reagiren:





und ein bis jetzt nicht dargestelltes bisubstituirtes Acetylen, das Methylisopropylacetylen, geben.

In der Arbeit von Faworsky ist dieser Fall nicht berührt worden, und deshalb war es von Interesse zu untersuchen, zu welcher Klasse der von mir aus dem oben erwähnten Bromhexylen erhaltene, bei 71°—73° siedende Kohlenwasserstoff, C_6H_{10}, gehört, und folglich zu entscheiden, welches Molekül eine stabilere Form hat, das des Trimethylallens oder des Methylisopropylacetylens. Die Entscheidung dieser Frage bot grosse Schwierigkeiten, da die Atom- und Gruppenlagerung in beiden genannten Molekülen einander sehr ähnlich ist und es an Reactionen zur Unterscheidung eines Allenkohlenwasserstoffes von einem bisubstituirten Acetylen gänzlich mangelt.

Vor allem musste gezeigt werden, falls eine Isomerisation stattfindet, ob dieselbe bei 150° oder bei einer höheren Temperatur vor sich geht und wenn sie ihr Ende erreicht.

Zu diesem Zwecke wurden 58 Grm. des bei 138°—140° siedenden ungesättigten Monobromids mit concentrirtem weingeistigem Alkali in sechs zugeschmolzenen Röhren während 16 Stunden ungefähr auf 175° erhitzt. Der Inhalt der Röhren

wurde mit Wasserdampf abdestillirt, und das mit Wasser vom Alkohol befreite und nachher getrocknete Destillat der Rectification unterworfen. Während der ersten Rectification wurde eine bei 71°—76° siedende Fraction gesammelt, aus welcher nach zwei weiteren Destillationen ein Kohlenwasserstoff isolirt wurde, der bei 71°—73° siedete, d. h. bei derselben Temperatur, wie der beim Erhitzen auf 150° erhaltene Kohlenwasserstoff. Die Ausbeute des Kohlenwasserstoffs ist aber in diesem Falle sehr gering: es wurden nur 4 Grm. davon erhalten, das Uebrige waren Condensationsprodukte.

Eine in dem von Konowalow modificirten Apparat von V. Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmung gab folgende Resultate:

Substanz	0,0681 Grm.
Volum der verdrängten Luft	21,1 Ccm.
Temperatur des Bades. . .	70°
Barometerhöhe bei 0° . . .	761 Mm.

woraus sich die Dampfdichte zu 2,55 berechnet, während die Formel C_6H_{10} 2,83 verlangt.

Um einen weiteren Beweis zu liefern, dass der Kohlenwasserstoff mit dem bei 150° erhaltenen identisch ist, wurde sein spec. Gew. bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	19,6202 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	19,0802 „
Spec. Gew. bei 0°	0,72968
„ „ des bei 150° erhaltenen Kohlenwasserst.	0,73033
Differenz der beiden spec. Gew.	0,00065.

Angesichts der starken Condensation des Kohlenwasserstoffs kann man folglich annehmen, dass, wenn im gegebenen Falle eine Isomerisation stattfindet, dieselbe schon bei 150° vor sich geht.

Wenn man dasselbe ungesättigte Bromid,

$$(CH_3)_2C{=}CBr{-}CH_2{-}CH_3,$$

mit pulvrigem Aetzkali bearbeitet, findet nach den Untersuchungen von Faworsky und Béhal keine Isomerisation des entstehenden Kohlenwasserstoffs statt und es muss das normale Reactionsprodukt, das Trimethylallen $(CH_3)_2C{=}C{=}CH{-}CH_3$ entstehen.

In der Voraussetzung, dass der unter diesen Bedingungen entstandene Kohlenwasserstoff durch seine physikalischen Eigenschaften sich von dem Kohlenwasserstoff, der aus dem ungesättigten Bromür oben erwähnter Constitution und weingeistigem Alkali erhalten war, unterscheiden muss, wurde dieses Bromür mit festem Aetzkali in zugeschmolzenen Röhren bearbeitet.

Da nun Allenkohlenwasserstoffe beim Erwärmen die Neigung haben, sich zu Produkten von höherem Molekulargewicht zu condensiren und die Temperatur, bei welcher die Abspaltung von Bromwasserstoff am leichtesten vor sich geht, mir unbekannt war, musste ich experimentell die Bedingungen suchen, bei denen eine befriedigende Ausbeute an Kohlenwasserstoff erhalten wird. Nachdem ich viel Bromür und viel Zeit dazu verbraucht hatte, erhielt ich endlich einen Kohlenwasserstoff beim Erhitzen der Röhren während 10—11 Stunden auf 150°—155°, wenn auch mit sehr geringer Ausbeute.

Nach dem Erhitzen wurden die Röhren geöffnet, das Produkt direct abdestillirt und alsdann mit dem Dephlegmator von Glinsky fractionirt. Im Ganzen hatte ich gegen 10 Grm. eines zwischen 71° und 77° siedenden Produktes erhalten, woraus sich gegen 5 Grm. Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkte 71°—73° abscheiden liessen.

Der Kohlenwasserstoff gab mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen keine Niederschläge.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd gab:

0,1790 Grm. Substanz gaben 0,5736 Grm. CO_2 und 0,2026 Grm. H_2O,
entsprechend . . . . . C=87,43 %, H=12,56 %,
während die Formel C_6H_{10} verlangt . . . C=87,8 „, H=12,2 „.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer, im Apparat von Konowalow, gab folgende Resultate:

Substanz	0,0068 Grm.
Volum der verdrängten Luft	16,6 Ccm.
Temperatur des Bades	18°
Barometerhöhe	762 Mm.
Temperatur des Queeksilbers im Barometer	18°
Gefundene Dampfdichte	2,68
Berechnet nach der Formel C_6H_{10}. . .	2,88.

Eine Bestimmung des spec. Gew. bei 0° und 16,4° ergab:

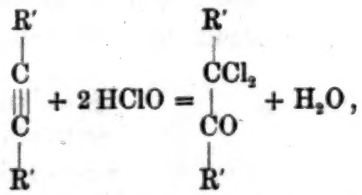
Gewicht des Pyknometers	17,6218	Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	19,6202	„
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	19,0908	„
„ „ „ „ „ „ „ 16,4°	19,0596	„
Spec. Gew. bei 0°	0,7350	
„ „ „ 16,4°	0,7194	
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 16,4°	0,00095.	

Das Trimethylallen ist eine klare, lichtbrechende Flüssigkeit vom Geruch der Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2}.

Es zeigte sich folglich, dass die Siedetemperatur und das spec. Gew. des Trimethylallens und des Kohlenwasserstoffs, welcher aus demselben Bromür, $C_6H_{11}Br$, mittelst weingeistigem Alkali erhalten wird, sehr nahe sind und deshalb musste man, um ihre Identität oder Verschiedenheit festzustellen, nach irgend welchen anderen Methoden suchen.

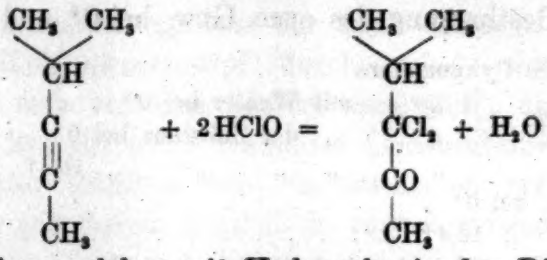
Ich nahm nun an, dass der Kohlenwasserstoff aus dem Bromür $C_6H_{11}Br$ und weingeistigem Alkali Methylisopropylacetylen ist, und zum eventuellen Beweise dieser Constitution bearbeitete ich denselben mit unterchloriger Säure.

In seiner letzten Arbeit „Ueber Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen etc." hat Faworsky gezeigt, dass bisubstituirte Acetylene mit unterchloriger Säure asymmetrische α-Dichlorketone bilden

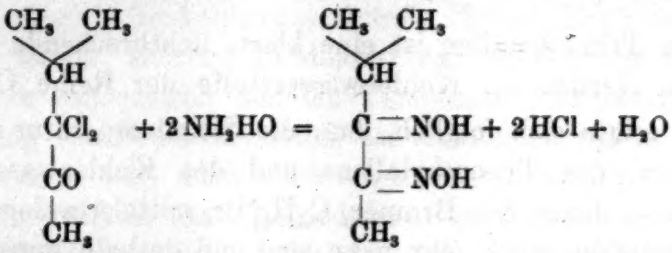


die mit Hydroxylamin Dioxime geben.

Die geringe Quantität Kohlenwasserstoff, welche zu dieser Reaction erforderlich ist, die gute Ausbeute des Dichlorketons und die Leichtigkeit, dasselbe zu charakterisiren und zu constatiren, waren die Gründe, welche mich bewogen, diese Reaction zur Entscheidung der Frage über die Constitution des zu untersuchenden Hexoylens C_6H_{10} zu wählen. In unserem Falle müsste aus Methylisopropylacetylen das Dichlorketon:



gebildet werden, welches mit Hydroxylamin das Dioxim:



geben müsste.

Zu 16 Grm. mittelst Schneewasser abgekühltem Kohlenwasserstoff wurde ebenfalls abgekühlte unterchlorige Säure in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln zugegeben. Um die störende Einwirkung eines Ueberschusses der unterchlorigen Säure auf das Reactionsprodukt zu paralysiren, wurde auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff etwas weniger als 2 Mol. der Säure in 3,5 procent. wässriger Lösung genommen[1]), worauf das Reactionsprodukt mit Aether extrahirt wurde und nach Abdestilliren des letzteren gegen 24 Grm. eines gelblichen Oels von scharfem Geruch erhalten wurden. Nachdem es mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde es unter einem Druck von 20 Mm. der Destillation unterworfen, welche folgende Resultate gab:

1. Fraction	. . .	65°— 80°
2. „	. . .	80°—115°
3. „	. . .	115°—145°.

Im Rückstand ein schwarze Harzmasse.

Die beiden ersten Fractionen wurden vereinigt und drei Mal unter einem Druck von 17—18 Mm. rectificirt, wobei folgende Fractionen erhalten wurden:

1.	75°—79° . . .	5,5 Grm.
2.	79°—84° . . .	2 „
3.	84°—89° . . .	3,5 „.

[1]) Unterchlorige Säure wurde nach Faworsky (Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}, a. a. O.) bereitet.

Alle drei Fractionen reducirten Fehling'sche Lösung, gaben beim schwachen Erwärmen mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung einen Spiegel und schieden Jod aus einer Jodkaliumlösung aus.

In der ersten Fraction, in welcher das asymmetrische α-Dichlorketon vorausgesetzt werden konnte, wurde der Chlorgehalt nach der Methode von Carius bestimmt.

1. 0,2679 Grm. Substanz gaben 0,3583 Grm. AgCl, entsprechend 0,0886 Grm. oder 33,07% Cl.

2. 0,3474 Grm. Substanz gaben 0,4043 Grm. AgCl, entsprechend 0,1148 Grm. oder 33,04% Cl.

Die Formel $C_6H_{10}Cl_2$ verlangt 42,01% Cl.

Die geringe Ausbeute, der nicht stimmende Chlorgehalt und die Beobachtung, dass keine von den drei Fractionen mit Hydroxylamin ein Dioxim bilden kann, — das Alles zeigte deutlich, dass das erhaltene Produkt kein α-Dichlorketon und der untersuchte Kohlenwasserstoff kein bisubstituirtes Acetylen ist, sondern Trimethylallen sein muss.

Da aber negative Resultate allein zur Entscheidung der Constitution eines Kohlenwasserstoffs ungenügend sind, beschloss ich, die Einwirkung von Bromwasserstoff in eisessigsaurer Lösung auf den fraglichen Kohlenwasserstoff näher zu untersuchen.

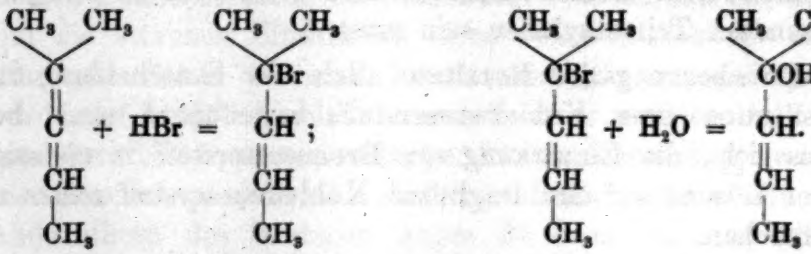
Die Bearbeitung mit Bromwasserstoff wurde genau unter denselben Bedingungen, die beim Dimethylallen beschrieben sind, vorgenommen. Zu 28 Grm. Kohlenwasserstoff wurden unter Abkühlung mittelst Schneewasser 174 Grm. der eisessigsauren Bromwasserstofflösung, enthaltend 75 Grm. HBr, zugegeben, wonach der Kolbeninhalt eine schwach röthliche Färbung angenommen hatte und aus zwei Schichten bestand, der unteren, schweren Schicht des Bromürs, und der oberen, welche Essigsäure und den überschüssigen Bromwasserstoff enthielt. Das Reactionsprodukt wurde, wie oben beschrieben abgeschieden, getrocknet und unter einem Druck von 13—14 Mm. der Destillation unterworfen.

Die Destillation begann bei 40°, das Thermometer stieg rasch auf 78°, und bis 79° ging beinahe alles über. 71 Grm. Rohprodukt gaben:

1.	40°—78°	9 Grm.
2.	78°—79°	59 „
	im Ganzen	68 Grm.

Im Kölbchen blieb sehr wenig Harz zurück.

Die erste Fraction wurde mit Wasser durchgeschüttelt und so lange stehen gelassen, als noch eine Auflösung zu bemerken war. Das sauer gewordene Wasser wurde vom unveränderten Bromür abgegossen und mit Kaliumcarbonat übersättigt, wobei sich eine höchst geringe Menge eines Oels an der Oberfläche abschied, welches einen zum Theil alkoholischen, zum Theil terpentinölähnlichen Geruch hatte; letzterer Geruch war sogar vorwiegend. Die geringe Menge dieses Oels erlaubte nicht, seine Eigenschaften näher zu bestimmen, aber es liess sich voraussetzen, dass es ein ungesättigter Alkohol sein müsste, der sich durch Auflösen eines tertiären, ungesättigten Bromürs in Wasser bildet, welches seinerseits durch Addition eines Moleküls Bromwasserstoff zum Kohlenwasserstoff C_6H_{10} entsteht:



In der zweiten, bei 78°—79° siedenden Fraction wurde der Bromgehalt bestimmt.

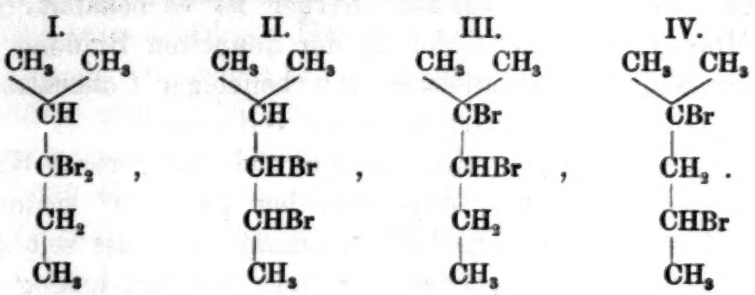
0,3491 Grm. Substanz gaben 0,5484 Grm. AgBr, entsprechend 0,2310 Grm. oder 66,05 % Br; die Formel $C_6H_{10}Br_2$ verlangt 65,56 % Br.

Das erhaltene Hexylendibromid, dessen Ausbeute 70 %—72 % des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs beträgt, ist eine farblose, an der Luft sich nicht verändernde Flüssigkeit mit einem angenehmen Geruch. Das spec. Gew. wurde bei 0° bestimmt:

Gewicht des Pyknometers		17,6218 Grm.
„ „ „	mit Wasser bei 0° . .	19,6202 „
„ „ „	„ der Substanz bei 0°	20,7948 „
Das spec. Gew. bei 0°		1,5878.

Das unter diesen Bedingungen entstandene Hexylendibromid kann, unabhängig davon, ob es aus Methylisopropylacetylen

oder aus Trimethylallen gebildet wird, nur eine von den vier folgenden Constitutionsformeln haben:



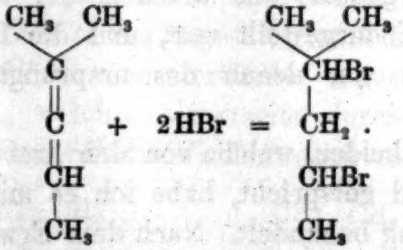
Die dritte Formel ist dabei ausgeschlossen, weil sie dem Hexylendibromid gehört, aus welchem der in Rede stehende Kohlenwasserstoff dargestellt war, und die Eigenschaften des neuen Dibromids von denen des ursprünglichen ganz verschieden sind.

Um zu entscheiden, welche von den drei anderen Formeln unserem Dibromid entspricht, habe ich es mit 15procent. Kaliumcarbonatlösung behandelt. Nach dem Erwärmen im Kolben mit Rückflusskühler während 6—7 Stunden mit Kaliumcarbonat war die Zersetzung des Dibromids vollständig, aber statt des erwarteten Glycols schied sich an der Oberfläche eine leichte, ölige Schicht ab, welche abgehoben und näher untersucht wurde. Es erwies sich, dass dieselbe zum grössten Theile aus einem bei 77°—79° siedenden Kohlenwasserstoff mit terpentinartigem Geruch und nach Terpenen riechenden Produkten mit einem hohen Siedepunkt bestand. Von einem ungesättigten Monobromid, mit dem Bromatome an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome, war keine Spur vorhanden.

Diese Beobachtungen, besonders die letztere, geben die Möglichkeit, die Constitutionsformeln I und II des Hexylendibromids auszuschliessen, denn in der That, wenn eine Kaliumcarbonatlösung von bestimmter Concentration auch nicht im Stande sein sollte, beide Bromatome durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, so muss sie doch 1 Mol. Bromwasserstoff entziehen und aus den Dibromiden I und II in jedem Falle ein ungesättigtes Monobromür mit Brom an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome bilden; auf ein solches Bromür aber ist Kaliumcarbonatlösung ohne Wirkung, wie ich mich durch

specielle Versuche überzeugt habe, indem ich entsprechende Bromüre mit 15procent. Kaliumcarbonatlösung während 15 Stunden zum Sieden erhitzte. Ferner ist es bekannt, dass auch Monochlorüre mit Chlor an der doppelten Bindung sich zu einer Kaliumcarbonatlösung von beliebiger Concentration und bei beliebigem Erwärmen passiv verhalten.[1])

Aus diesen Betrachtungen lässt es sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass dem bei 78°—79° siedenden Hexylendibromid die Formel IV zukommt, und dass sein Ausgangsprodukt aus Trimethylallen besteht, welches, analog dem Dimethylallen, 2 Mol. Bromwasserstoff aufnimmt, nach der Gleichung:



Um aber die Richtigkeit dieser Schlussfolgerungen noch mehr zu bestätigen, war es nothwendig, das Methylisopropylacetylen darzustellen und es unter denselben Bedingungen mit Bromwasserstoff zu verbinden. Es war zu erwarten, dass dieser Kohlenwasserstoff anders, als der Allenkohlenwasserstoff, Bromwasserstoff addiren wird.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Methylisopropylacetylen.

Das Methylisopropylacetylen wurde von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Lieutenant Wittorf aus Methylisobutylketon dargestellt, welches seinerseits aus Methylisobutylcarbinol bereitet war. Letzteres wurde synthetisch aus Zinkmethyl und Isovaleraldehyd, nach den Angaben von Kuwschinow[2]) bereitet.

Zu 600 Grm. Zinkmethyl wurden vorsichtig 502 Grm. bei 905°—92° siedenden Isovaleraldehyds zugesetzt; nach 8—9 Tagen fing der Kolbeninhalt an dickflüssiger zu werden, aber

[1]) Kondakow, Journ. russ. phys. chem. Ges. 20, 148.
[1]) Kuwschinow, das. 19, 205.

selbst nach Verlauf von zwei Monaten war er noch nicht fest geworden, sondern behielt eine syrupartige Consistenz. Die Zersetzung des Reactionsproduktes wurde durch Eingiessen in Eiswasser ausgeführt. Das sich dabei auf der Oberfläche abscheidende Oel wurde mit Wasserdampf abdestillirt, aus dem Destillat mittelst Kaliumcarbonat abgeschieden und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Die Ausbeute betrug 536 Grm. Rohöl, welches darauf mit dem Dephlegmator von Glinsky der Destillation unterworfen wurde und 392 Grm. zwischen 131,5° und 132,5° siedenden Methylisobutylcarbinol gab, was gegen 73% der theoretischen, auf Isovaleraldehyd berechneten Ausbeute ausmacht.

Zur Oxydation wurden auf 164 Grm. des erhaltenen Methylisobutylcarbinols 217 Grm. H_2SO_4, 158 Grm. $K_2Cr_2O_7$ und 1890 Grm. Wasser genommen. Der Alkohol wurde zur vorher abgekühlten Oxydationsmischung zugegossen. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade bis zur eingetretenen Grünfärbung erwärmt, mit Wasserdampf abdestillirt, das aus dem Destillat ausgeschiedene Oel mit Chlorcalcium getrocknet und einer zweimaligen Rectification unterworfen, wobei 102 Grm. Methylisobutylketon mit dem Siedep. 115°—117° erhalten wurden.

Zur Darstellung von Methylisopropylacetylen wurden die 102 Grm. des Methylisobutylketons mit 230 Grm. Phosphorpentachlorid bearbeitet, unter den von Faworsky[1]) beschriebenen Bedingungen, welche die grösste Ausbeute der Chloride geben. Das erhaltene Produkt wurde mit Chlorcalcium getrocknet und unter einem Druck von 28 Mm. der Destillation unterworfen; die Hauptmenge der Substanz ging dabei zwischen 30° und 45° über und nur ein verhältnissmässig geringer Theil zwischen 45° und 59°. Im Ganzen wurden gegen 100 Grm. des Gemenges der Chloride erhalten.

80 Grm. dieses Gemenges wurden mit conc., weingeistigem Alkali in acht zugeschmolzenen Röhren während 16 Stunden auf 170°—180° erwärmt, — auf eine Temperatur, welche

---

[1]) „Isomerisationserscheinungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}" A. a. O.

Faworsky für die Darstellung von bisubstituirten Acetylenen aus Chloriden der entsprechenden Ketone angiebt.

Der Röhreninhalt wurde darauf in Eiswasser gegossen, aus dem Wasserbade abdestillirt, das Destillat mit Wasser zur Befreiung von Alkohol gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und einer mehrmaligen Destillation unterworfen, wobei 17 Grm. eines bei 71°—72,5° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten wurden. Derselbe gab mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen keine Niederschläge und muss folglich auf Grund seiner Darstellungsweise als das Methylisopropylacetylen angesehen werden.

Eine Dampfdichtebestimmung in dem von Konowalow modificirten Apparat von V. Meyer gab folgende Resultate:

Substanz	0,0525 Grm.
Volum der verdrängten Luft	16,3 Ccm.
Temperatur des Bades	18°.
Auf 0° reducirte Barometerhöhe . .	757 Mm.
Beobachtete Dampfdichte	2,67.
Berechnet nach der Formel C_6H_{10} .	2,8.

Die Bestimmung des spec. Gew. bei 0° gab folgende Resultate:

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	19,6202 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	19,0849 „
Das spec. Gew. bei 0°	0,7321.

Die Siedetemperatur des Methylisopropylacetylens ist folglich identisch mit derjenigen des Trimethylallens, der Unterschied in den spec. Gew. beider Kohlenwasserstoffe beträgt 0,0022.

Um die Verschiedenheit der Constitution dieser beiden Kohlenwasserstoffe zu beweisen, wurde das Methylisopropylacetylen ebenfalls mit Bromwasserstoff behandelt. Zu 14 Grm. des Kohlenwasserstoffes wurden, unter Abkühlung mittelst Schneewasser, 155 Grm. einer 47procent. eisessigsauren Bromwasserstofflösung, wie oben beschrieben, zugegossen, der nach Beendigung der Reaction schwach gelb gefärbte und aus zwei Schichten bestehende Kolbeninhalt in einen mit Eis und Wasser gefüllten Scheidetrichter ausgegossen, das abgeschiedene Bromür mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und

unter einem Druck von 13—14 Mm. der Destillation unterworfen.

Die Ausbeute des getrockneten Bromürs betrug gegen 25 Grm., was schon darauf hinwies, dass vorzugsweise nur 1 Mol. Bromwasserstoff addirt wird, denn die theoretische Ausbeute an ungesättigtem Monobromür würde 28 Grm. betragen.

Die Destillation begann gegen 30°, und bis 40° ging der grösste Theil des Produkts über, darauf stieg das Thermometer rasch auf 78° und in diesen Grenzen wurde ebenfalls eine geringe Fraction gesammelt. Die Resultate der Destillation sind folgende:

1.	30°—40° . . .	17 Grm.
2.	40°—78° . . .	5 „
	im Ganzen	22 Grm.

Im Destillirkölbchen blieb etwas Harzmasse zurück.

Die Fraction 30°—40° wurde nochmals unter gewöhnlichem Druck destillirt und dabei gegen 13 Grm. einer bei 128°—131° siedenden Substanz gewonnen.

Eine Brombestimmung nach Carius in der Fraction 128°—131° gab folgende Resultate:

0,2883 Grm. Substanz gaben 0,3377 Grm. AgBr, entsprechend 0,1436 Grm. oder 49,80% Br. Berechnet nach der Formel $C_6H_{11}Br$ = 49,08% Br.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab folgende Zahlen:

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	19,6202 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	20,0745 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,227

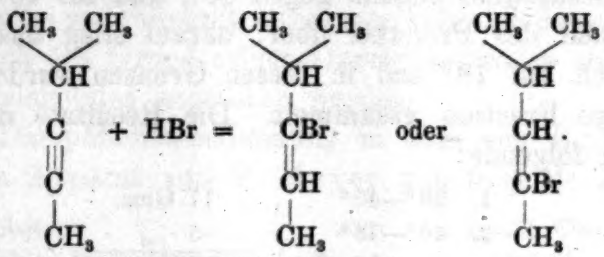
Das so erhaltene ungesättigte Monobromür ist eine klare, in Wasser vollkommen unlösliche Flüssigkeit.

Um die Constitution dieses Monobromürs zu ermitteln, wurde es in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 15procent. Kaliumcarbonatlösung während 15 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei es sich erwies, dass das Bromür vollkommen unangegriffen geblieben war und ebenso viel davon zurückgewonnen werden konnte, als in Reaction genommen war.

Die Unlöslichkeit des Bromürs in Wasser und concentrirter Kaliumcarbonatlösung weisen darauf hin, dass es das

Bromatom an der doppelten Bindung enthält und folglich durch Anlagerung eines Moleküls Bromwasserstoff aus dem Methylisopropylacetylen entstanden ist.

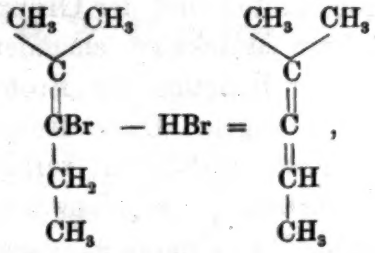
Da nun die Addition von Elementen des Bromwasserstoffs zum Methylisopropylacetylen in zwei Richtungen vor sich gehen kann, muss die Constitutionsformel des erhaltenen Monobromürs eine von den beiden folgenden sein:



Die Reaction des Bromwasserstoffs mit Methylisopropylacetylen beschränkt sich also hauptsächlich auf die Anlagerung eines Moleküls des ersteren, und es entsteht dabei ein ungesättigtes Monobromür mit dem Bromatom an einem der doppeltgebundenen Kohlenstoffatome. Die Reaction kann aber auch weiter gehen, unter Aufnahme von 2 Mol. Bromwasserstoff, und ein Dibromid geben; als Beweis dafür kann die Fraction 40°—78° dienen, obgleich von derselben so wenig erhalten wurde, dass die Struktur dieses Dibromids nicht festgestellt werden konnte.

Wenn man nun die Vorgänge der Addition von Bromwasserstoff zum Methylisopropylacetylen und zum Kohlenwasserstoff, der durch Einwirkung von weingeistigem Alkali bei 150° auf das bei 138°—141° siedende Bromhexylen $C_6H_{11}Br$ unter einander vergleicht, sieht man zwischen beiden Fällen einen grossen Unterschied: das Methylisopropylacetylen nimmt hauptsächlich 1 Mol. Bromwasserstoff auf und giebt ein ungesättigtes Monobromür, das sich weder in Kaliumcarbonatlösung, noch in Wasser löst, zum zweiten Kohlenwasserstoff aber treten grösstentheils 2 Mol. Bromwasserstoff und das entstehende Dibromid ist in Kaliumcarbonatlösung vollständig löslich. Wenn in letztem Falle die Addition sich aber auch nur auf 1 Mol. Bromwasserstoff beschränkt, so ist das resultirende ungesättigte Monobromür in Wasser leicht löslich.

Auf Grund alles Gesagten kann man mit Bestimmtheit annehmen, dass der Kohlenwasserstoff C_6H_{10}, welcher aus dem Bromhexylen, $C_6H_{11}Br$, bei 150° mittelst weingeistigem Alkali gebildet wird:



reines Trimethylallen ist, welches, im Widerspruch zu den von Faworsky constatirten Regelmässigkeiten, sich nicht zu Methylisopropylacetylen isomerisiren lässt.

Nach den Ansichten von Faworsky müsste die Isomerisation des Trimethylallens durch die Neigung, die beiden doppelten Kohlenstoffbindungen des Allens zu einer dreifachen zu concentriren, bedingt sein. Seine Schlussfolgerungen hatte er auf Grund der Versuche mit Diäthylenkohlenwasserstoffen gemacht, welche bekanntlich ihre beiden doppelten Bindungen nicht an demselben Kohlenstoffatom haben; solche Kohlenwasserstoffe zeigen in der That die Neigung, unter Einfluss von weingeistigem Alkali ihre Bindung zu einer dreifachen zu concentriren.

Das von mir untersuchte trisubstituirte Allen, das Trimethylallen, welches zwei neben einander liegende doppelte Bindungen hat, erwies sich als unfähig, seine Kohlenstoffbindungen zu einer dreifachen zu concentriren und ein bisubstituirtes Acetylen zu bilden. Ausserdem haben entsprechende Versuche gezeigt, dass eine Isomerisation auch durch Steigerung der Temperatur nicht hervorgerufen werden kann, da bei einer Temperatur über 150° und längerem Erwärmen das Trimethylallen gleich anderen Allenkohlenwasserstoffen im hohen Grade die Neigung hat, Condensationsprodukte zu bilden.

Auf diese Weise ist das Molekül des Trimethylallens ebenso stabil, wie dasjenige des Methylisopropylacetylens. Ob andere trisubstituirte Allenkohlenwasserstoffe in demselben Grade stabile Moleküle haben werden, wie ihr erstes

Glied, das Trimethylallen, können nur weitere Untersuchungen zeigen.

Die Unterscheidung von Trimethylallen und Methylisopropylacetylen, zweier Kohlenwasserstoffe, welche nach ihren physikalischen Eigenschaften und der Gruppirung von Atomen und Gruppen in ihren Molekülen einander so ähnlich sind, war mir nur Dank der Reaction mit Bromwasserstoff in eisessigsaurer Lösung gelungen. Diese Reaction ist, wie man sieht, so einfach, so leicht ausführbar, verlangt geringe Quantitäten der zu untersuchenden Kohlenwasserstoffe und giebt dabei so charakteristische Produkte, dass sie mit Vortheil zur Unterscheidung von Allenkohlenwasserstoffen von bisubstituirten Acetylenen auch in anderen Fällen benutzt werden kann.

Ebenso wie das Dimethylallen und Trimethylallen, werden wahrscheinlich auch alle anderen bi- und trisubstituirten Allenkohlenwasserstoffe dabei grösstentheils 2 Mol. Bromwasserstoff aufnehmen und Dibromide mit nicht an benachbarte Kohlenstoffatome gebundenen Bromatomen bilden.

Bisubstituirte Acetylene dagegen, wie aus meinen Versuchen mit Methylisopropylacetylen und zum Theil aus der Arbeit von Wislicenus und Hölz[1]) zu ersehen ist, werden hauptsächlich 1 Mol. Bromwasserstoff addiren und ungesättigte Monobromüre mit Brom an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen bilden.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg, Januar 1896.

---

[1]) Ann. Chem. 250, 233. Obgleich das Crotonylen von Wislicenus und Hölz unrein war, bestand es doch hauptsächlich aus Dimethylacetylen, $CH_3—C{\equiv}C—CH_3$, welches mit Bromwasserstoff das bei 83°—84° siedende ungesättigte Bromür $CH_3—CBr{=}CH—CH_3$ gab.

Ueber die Constitution der aromatischen Diazokörper und ihrer Isomeren;

von

C. W. Blomstrand.

(Aus „Verhandlungen der Physiographischen Gesellschaft". Lund 1895.)

Wenn auch allzu spät rücksichtlich des jetzigen Entwicklungsstadiums der Diazofrage bin ich doch zuletzt, von Anderen dazu aufgefordert, zur Publication in dieser Zeitschrift gekommen, da es vielleicht nicht ganz ohne Interesse sein könnte, den an sich rein organischen Gegenstand ausschliesslich vom Standpunkte der allgemeinen chemischen Grundsätze behandelt zu sehen. Ich lasse zunächst den älteren Aufsatz, von einigen Ausschliessungen abgesehen, unverändert folgen, um nachher die jetzigen Verhältnisse kurz zu berühren.

In einem früheren Aufsatze über die Diazokörper (in den citirten Verhandlungen f. 1893, Nr. 4) habe ich mir zur Aufgabe gestellt, die Berechtigung meiner schon vor längerer Zeit (zuerst Chemie der Jetztzeit 1869, 272; Ber. 8, 51) ausgesprochenen Ansicht über die Diazokörper als stickstoffsubstituirte Ammoniumsalze nach der Formel $C_6H_5.\overset{III}{N}\overset{V}{N}.Cl$ statt $C_6H_5.\overset{III}{N}\overset{III}{N}.Cl$ nachzuweisen, zunächst dazu veranlasst durch die in Beilstein's Handbuch der org. Chemie 3, 1214 vorkommende Kritik, wonach die Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffs schon deshalb sehr unwahrscheinlich sei, weil „man dann zu der für Phenylhydrazin unrichtigen Formel $C_6H_5.\overset{V}{N}H_2:NH$ käme".

Was mir zu diesem erneuten Auftreten Anlass giebt, ist allerdings in erster Linie die für die Constitutionsfrage überhaupt sehr wichtige Erkenntniss von der Existenz isomerer Formen, welche in der späteren Zeit gewonnen worden ist.[1])

[1]) Es mag hierbei bemerkt werden, dass ich zuerst durch die in den Juliheften der Berliner Berichte 1894 vorkommenden Abhandlungen von Prof. Hantzsch über isomere Diazoaniline und Diazosulfonsäuren veranlasst wurde, mich auch über diesen besonderen Gegenstand auszusprechen, weil ich nicht umhin konnte, einen neuen, augenfälligen Beweis für meine Auffassung darin zu sehen, dass sich die neu entdeckten Isomeren nach derselben äusserst einfach, nach der gewöhnlich befolgten dagegen in keiner Weise strukturchemisch erklären lassen. Binnen kurzem (Anfang September) mit dem Aufsatze fertig, legte ich seinen Inhalt der

Ich habe jedoch dabei die Gelegenheit nicht unbenutzt lassen wollen, im genauen Anschluss an das früher Mitgetheilte und zur Ergänzung davon auch die mehr in's Detail gehende Kritik in Rücksicht zu nehmen, welcher der berühmte Entdecker des Phenylhydrazins, E. Fischer, selbst (Ber. 10, 1337) die Ansicht unterworfen hat und welche augenscheinlich vor allem dazu beigetragen hat, dass sie überhaupt in späterer Zeit als dermaassen widerlegt gerechnet worden ist, dass es kaum in Frage gekommen ist, die Möglichkeit ihrer Berechtigung näher zu prüfen.[1])

Die Ansicht wäre schon deshalb unhaltbar, weil sie dem Uebergange von Diazokörpern in Azokörper mit der allgemein angenommenen Gruppe N:N widerspricht, und noch augenfälliger, weil das Phenylhydrazin durch mehrere glatte Uebergänge mit dem Diazobenzol verknüpft ist, während „die Ammoniumformel für diese sämmtlichen Reactionen molekulare Umlagerungen und zwar die Umwandlung von fünfwerthigem Stickstoff im dreiwerthigen durch Wasserstoffzufuhr und von drei- in fünfwerthigen durch Wasserstoffentziehung verlangen würde, eine Annahme, welche jeder Wahrscheinlichkeit entbehrt."

Ehe ich näher auf den Versuch eingehe, den Beweis zu liefern, dass diese Widersprüche mehr scheinbar als wirklich sind, finde ich zunächst zweckmässig, in grösster Kürze die

---

hiesigen Physiographischen Gesellschaft beim ersten Herbstzusammentritte zur Aufnahme in ihre Verhandlungen vor. Bald aber veränderte sich der Stand der Dinge. Das neue Diazoanilin war irrthümlich angenommen worden, während die Isomerie bei der Diazosulfonsäure auch ohne Rücksicht auf die Constitution des Diazotheiles erklärt werden konnte. Die weitere Entwicklung der experimentellen Data musste abgewartet werden, und erst nachdem von anderer Seite die alte Ammoniumformel, um die Isomerie zu erklären, zur Sprache gebracht wurde, fand ich Anlass genug, wiederum zu der Sache zurückzukommen, den Aufsatz, nach dem veränderten und immerfort wachsenden thatsächlichen Materiale und um zugleich grössere Kürze als von Anfang an zu gewinnen, ganz umzuarbeiten und somit endlich nach langem Zögern zum Druck zu befördern.

[1]) Vergl. z. B. Hantzsch, Ber. 1894, 1708, wo bei einer Uebersicht der geschichtlichen Data alles, was über die Ammoniumformel gesagt wird, sich auf die Worte beschränkt: „nach Widerlegung dieser Formel durch E. Fischer".

verschiedenen, bezüglich der Struktur der Diazokörper aufgestellten Theorien etwas bestimmter, als gewöhnlich geschieht, zum Unterschiede von einander zu charakterisiren.

Die Formel des Diazochlorides, $C_6H_4N_2 + HCl$, welche P. Griess selbst, der Urheber der Diazochemie, zuerst annahm und wonach der Stickstoff, einatomig wirkend, Atom für Atom Wasserstoff vertritt, hat natürlich jetzt nur rein geschichtliches Interesse. Einen sicher einwerthigen Stickstoff kennen wir nicht.

Die Mehratomigkeit des Stickstoffs vorausgesetzt, wären nun drei (oder in der letzten Zeit bis zu vier) verschiedene Ansichten über den Bau der Diazogruppe (des Distickstoffs NN) zu unterscheiden.

1. Beide Stickstoffatome wirken immer dreiwerthig, als N:N, wie im Azobenzol, die gewöhnliche Auffassung, oder die reine Azotheorie.

Wir verdanken bekanntlich Kekulé die durchgreifende Besserung des Fehlerhaften in der zuerst vorgeschlagenen Formulirung. Die Chloridformel $C_6H_5.N:N.Cl$ liess sonst nichts zu wünschen übrig und wenn man, wie es zur Zeit meistens geschah, von constanten (ausschliesslich Wasserstoff-) Atomwerthen ausgeht, war augenscheinlich diese Auffassung die allein denkbare, also ($C_6H_5 = R$) z. B. neben
R.N:N.R, R.N:N.Cl, R.N:N.NHR, $R.N:N.SO_2OH$ u. s. w.

Ich konnte meinestheils, wie auch einige andere Chemiker, mit der alten Schule von vornherein wechselnde (auch Sauerstoff-) Atomwerthe annehmend, diese Ansicht nicht theilen und sah in dem Diazochloride, R.NN.Cl, als Ammoniumsalz aufgefasst, einen entscheidenden Beweis für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs, weil hier eine Theilung nach $NH_3 + HCl$ nicht möglich war. $NH_2.OH$ des dreiwerthigen Stickstoffs $(\overset{III}{N})$ ist nicht, wie $NH_4.OH$ des fünfwerthigen $(\overset{V}{N})$, ein basisches Oxydhydrat, sondern verhält sich im eigentlichen Sinne des Wortes in allem als ein Substitutionsprodukt des Ammoniaks. Mit Salzsäure entsteht nicht das Salz $\overset{III}{N}H_2.Cl$, sondern $\overset{V}{N}H_3(OH).Cl$. Ein Hydroxylaminderivat nach der Formel $RN:\overset{III}{N}.OH$ mit H_2 durch RN: ersetzt, müsste in derselben

Weise nicht $RN:\overset{III}{N}.Cl$, sondern $RN:\overset{V}{N}H(OH).Cl$ als neutrales Reationsprodukt ergeben.

Die Formel des Diazochlorids wäre also hiernach $C_6H_5\overset{V}{N}\overset{III}{N}.Cl$, mit Cl fortwährend an Anilinstickstoff gebunden.

Diese Auffassung ihrerseits kann sich nun in verschiedener Weise gestalten.

2. Die Azoammonium- (wahre Diazo-)bindung wird überall angenommen, mit der einzigen Ausnahme der eigentlichen Azokörper (mit beiderseits C_6H_5), also neben R.N:N.R, z. B.:

$$RN.Cl,\quad RN.NHC_6H_5,\quad RN.C_6H_4.NH_2,\quad RN.C_2H_4.NO_2 \text{ u. s. w.}$$
$$\|N \qquad \|N \qquad \|N \qquad \|N$$

Diese Formeln des Diazoamidobenzols, sogar die des Amidoazobenzols und des Diazonitroäthans, sind aus Kolbe's kleinerem Lehrbuche S. 660 u. f. geholt worden. Strecker und Erlenmeyer geben ähnliche Formeln, wenn auch in ihren kurzgefassten Aufsätzen nur mehr beispielsweise und mit bestimmterer Festhaltung des Unterschiedes von Azobenzol. Es wäre diese Auffassung im Gegensatz zur vorigen die reine Diazotheorie.

3. Die Azoammonium-(Diazo-)bindung beschränkt sich in gewöhnlichen Fällen auf die eigentlichen Salze. In Derivaten anderer Art wird die Azobindung angenommen, z. B.:

$$R.N.Cl \quad R.N \quad R.N \quad R.N \quad \text{u. s. w.}$$
$$\|N\ , \quad \|N.NHR\ , \quad \|N.SO_2.K\ , \quad \|N.C_2H_4.NO_2$$

Diese Auffassung, gewissermassen eine Uebergangsform zwischen 1 und 2 (eine Diazo-azo-theorie), ist die immer von mir befolgte gewesen.

Die nach der gewöhnlichen Terminologie sog. Diazokörper wären also entweder Azoammoniumkörper (wahre Diazokörper) (mit $\overset{V}{N}:\overset{III}{N}$) oder Azokörper (mit $\overset{III}{N}:\overset{III}{N}$).[1])

---

[1]) Als noch eine dritte Art Ammoniumtheorie wäre die in der letzten Zeit von Bamberger (Lehrb. d. org. Chem. von V. Meyer u. Jacobson, des Anfangs 1895 erschienenen 2. Bandes 1. Thl. S. 300, Note, auch brieflich) vorgeschlagene zu bemerken, wonach

In diesem bestimmten Unterschiede zwischen Azo- und Diazobindung werden die Widersprüche, wozu die Ammoniumtheorie führen soll, ihre völlig genügende Lösung finden.

Es wären demnach zwei Fälle zu unterscheiden:

A) Cl, ONO_2 und ähnliche entschiedene Säureradicale rufen unerlässlich die Diazobindung hervor. So z. B. bei der gewöhnlichen Bildungsreaction:

$$\underset{\underset{H_3}{|||}}{\overset{V}{RN}}.Cl + \overset{III}{NO}.OH = 2H_2O + R.\underset{\underset{N}{|||}}{\overset{V}{N}}.Cl \text{ statt } R.\underset{\underset{N.Cl.}{||}}{\overset{III}{N}}$$

Nach der gewöhnlichen Auffassung sollte die Vorliebe zur Bildung eines Amidosalzes des dreiwerthigen Stickstoffs eine Umlagerung der Atome veranlassen, was nach dem oben Angeführten sehr unglaublich ist.

Vergleichen wir hiermit die Rückbildung des Anilins unter dem Einflusse von schwach wirkendem Alkali:

$$R.\underset{\underset{N}{|||}}{N}.Cl + Na_2CO_3 + H_2O = NaCl + CO_2 + NaONO + \underset{\underset{H_2}{||}}{RN}$$

(nach der im Folgenden erwähnten interessanten Beobachtung van Hantzsch) oder unmittelbar als Chlorid bei Umsetzung mit den leicht reagirenden Hydrazinen, z. B.:

$$\underset{\underset{N}{|||}}{RN}.Cl + \underset{\underset{NH_2}{|}}{RNH} = \underset{\underset{H_3}{|||}}{RN}.Cl + \underset{\underset{N}{|}}{RN}\!\!>\!\!N.$$

---

4. das Diazochlorid der Formel $C_6H_5.\overset{V}{N}\equiv\overset{V}{N}.Cl$ entsprechen soll, also mit beiden Stickstoffatomen fünfwerthig.

Es ist diese Formel auch mir in den Sinn gekommen, aber aus verschiedenen Gründen nicht weiter berücksichtigt worden.

Der Vortheil wäre natürlich, dass dabei die Kekulé'schen Formeln ganz unverändert bleiben. Der β-Stickstoff bleibt immer wie in diesen das nach Aussen wirksame. Mag man sich $R\overset{V}{N}\equiv\overset{V}{N}.Cl$ oder $R\overset{III}{N}=\overset{III}{N}Cl$ denken, ist die Anordnung der Atome ganz dieselbe.

Aber wie lässt es sich wohl erklären, dass der Anilinstickstoff die Rolle als ammoniumsalzbildend dem Stickstoff der salpetrigen Säure überlassen muss, und noch mehr, dass er zum Ersatz von 3 Wasserstoffeinheiten 4 Stickstoffeinheiten von Nöthen hat? Uebrigens möchte es ein sehr zweifelhafter Vortheil sein, dass immer nur der Nitritstickstoff nach Aussen wirken kann.

Die Diazokörper sind, wie Jedermann weiss, eben deshalb so ungemein wichtig geworden, weil sie äusserst labil sind. $\overset{III}{N}$ ist, qualitativ genommen, kein passender Vertreter von H_3 im Ammoniumcomplexe. Die vielerlei Diazoreactionen müssen also überhaupt auf dem Streben zur Bildung der unter den gegebenen Umständen möglichst beständigen Verbindungen beruhen. Wenn nicht durch völliges Abstossen des Stickstoffs, lässt sich dieses Ziel am einfachsten erreichen, indem die Ammoniumbindung zur gewöhnlichen Kettenbindung übergeht, also:

B) Wenn nicht entschiedene Säureradicale, sondern leicht reagirende Verbindungen von paarungsfähigen Grundstoffen, wie in erster Linie $\overset{IV}{C}$, dann $\overset{III}{N}$ und $\overset{VI}{S}$, auf ein Diazosalz einwirken, wird die Diazobindung leicht in eine viel beständigere Azobindung übergeführt.

Eine Bedingung dieser Reaction ist natürlich die Wegnahme des Chlores (des ONO_2 u. s. w.), wodurch der α-Stickstoff zur Dreiwerthigkeit erniedrigt wird und dem zu Folge der β-Stickstoff eine ledige Einheit erhält, die in irgend einer Weise nach Aussen wirken muss.

Am besten also, wenn der reagirende Körper selbst Salze mit Alkalien geben kann, wie dies mit den Phenolen und der schwefligen Säure der Fall ist, wie z. B.:

$$\begin{array}{c} \overset{V}{R}N.Cl \\ \| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} K \\ | \\ H.C_6H_4O \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} K \\ | \\ SO_2.OK \end{array} = \begin{array}{c} KCl + \overset{III}{R}N \\ \| \\ N.C_6H_4OH \end{array} \quad \text{oder}$$

$$\begin{array}{c} \overset{III}{R}N \\ \| \\ N.SO_2OK \end{array}.$$

Natürlich wäre deshalb nicht ein für alle Mal die Möglichkeit ausgeschlossen, dass, wenn die störenden Impulse auf ihr Minimum beschränkt werden, ohne Aenderung des Stickstoffcomplexes unter einfachem Austausch das neu eintretende, nicht als eigentliche Säure wirkende X den Platz des Chlors einnimmt, also unter Entstehung einer labilen Diazoform neben der mehr normalen Azoform, oder von

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N.X \\ \| \\ N \end{array} \quad \text{neben} \quad \begin{array}{c} C_6H_5.N \\ \| \\ N.X \end{array}.$$

Ob sie auch wirklich existenzfähig und darstellbar ist, kann nur die Erfahrung lehren.

Den Phenolen analog verhält sich das Anilin, wenn auch mit dem wichtigen Unterschiede, dass, weil der dreiwerthige Stickstoff bei weitem mehr als der nur zweiwerthige Sauerstoff (der Phenole) dem Kohlenstoff ähnelt, als erstes Stadium der Reaction die Stickstoffazobindung der zuletzt auch hier zu erhaltenden Kohlenstoffazobindung vorangeht.

$$C_6H_5 . \overset{V}{N} . Cl + H \quad = \quad HCl + C_6H_5 . \overset{III}{N}$$
$$\quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\

$$\overset{V}{R}N \vdots \overset{III}{N} + H_4 = R.\overset{III}{N}H.\overset{III}{N}H_2 = R.\overset{III}{N}H.\overset{V}{N}H_3.Cl$$
$$\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\qquad + HCl$$
$$\quad Cl$$

Die wohl immer zuerst entstehende Salzsäure HCl hat die Wahl frei zwischen beiden Aminen, die ihrerseits, von der Säure abgesehen, natürlich nicht über den Sättigungsgrad von $\overset{III}{N}$ Wasserstoff aufnehmen können. Das Ammoniak muss aber unbedingt dem entschieden schwächer positiven Phenylamine vorgezogen werden. Die Salzformel $C_6H_5.\overset{V}{N}H_2Cl.\overset{III}{N}H_2$ wäre also elektrochemisch ganz unnatürlich und noch mehr für die freie Base die Formel $C_6H_5.\overset{V}{N}H_2:NH$, da es hier nicht den entferntesten Grund giebt, einen fünfwerthigen Stickstoff anzunehmen, während sich wohl in keiner Weise bei vollständiger Hydrirung eine noch doppelte Stickstoffbindung denken lässt. Von immer bleibender Fünfwerthigkeit kann keine Rede sein. Z. B. das Acetanilid, $C_6H_5.\overset{III}{N}H.CO.CH_3$, enthält unzweifelhaft dreiwerthigen Stickstoff, obgleich das Anilinchlorid, $C_6H_5.\overset{V}{N}H_3Cl$, ebenso unzweifelhaft fünfwerthigen enthält.

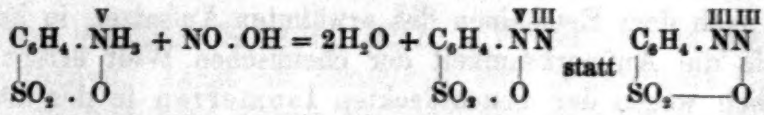
In Bezug auf das Unwahrscheinliche darin, dass der fünfwerthige Stickstoff durch Wasserstoffzufuhr in dreiwerthigen übergeführt wird und umgekehrt, könnte z. B. an das ähnliche Verhalten erinnert werden, wenn das achtwerthige C_6 des Chinons $C_6H_4O_2$ durch Wasserstoffaufnahme veranlasst wird, sechswerthig (als $C_6H_4(OH)_2$), bei nachheriger Oxydation wiederum achtwerthig, zu wirken. Hier wissen wir, was dabei geschieht. Beim Stickstoff müssen wir es als einfache Thatsache nehmen, dass $\overset{III}{N}$ und $\overset{V}{N}$ neben einander existiren und je nach den Umständen leicht in einander übergehen.

Als noch einige Beispiele wahrer Diazoverbindungen mögen die diazotirten Amidosäuren und Amidophenole erwähnt werden.

Die Diazosulfonsäuren sind augenscheinlich nur Variationen der Amidosulfonsäuren, woraus sie entstehen, also gleich, wie diese (vergl. z. B. Nietzki, Ber. 17, 707), in freiem Zustande innere durch andere Säuren nicht zersetzbare Salze. Die Bildung ist wiederum die einfachste Sub-

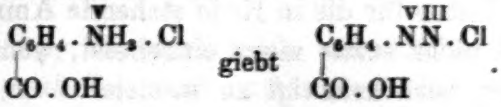
stitution ohne jede Umlagerung der Atome, wie es nach gewöhnlicher Auffassung der Fall sein muss:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . \overset{V}{N}H_3 \\ | \qquad\quad | \\ SO_2 . O \end{array} + NO . OH = 2H_2O + \begin{array}{l} C_6H_4 . \overset{V\,III}{N}N \\ | \qquad\quad | \\ SO_2 . O \end{array} \quad \text{statt} \quad \begin{array}{l} C_6H_4 . \overset{III\,III}{N}N \\ | \qquad\quad | \\ SO_2 \text{——} O \end{array} .$$



Wie die Amidocarbonsäuren mit Säuren Salze geben, so auch die Diazoderivate:

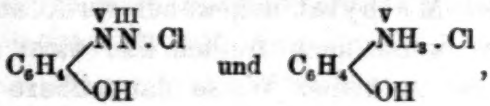
$$\begin{array}{l} C_6H_4 . \overset{V}{N}H_3 . Cl \\ | \\ CO . OH \end{array} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} C_6H_4 . \overset{V\,III}{N}N . Cl \\ | \\ CO . OH \end{array} .$$

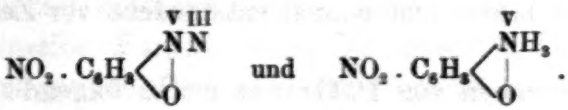


Denselben innigen Zusammenhang zeigen auch bei fraglicher Formulirung sehr augenfällig die Amidophenole und ihre entsprechenden Diazophenole, indem je nach der Stärke des Negativen nur Salze mit anderen Säuren oder mehr oder minder entschieden innere Salze gebildet werden, z. B.

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \overset{V\,III}{N}N . Cl \\ OH \end{array} \right. \quad \text{und} \quad C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \overset{V}{N}H_3 . Cl \\ OH \end{array} \right. ,$$

$$NO_2 . C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} \overset{V\,III}{N}N \\ | \\ O \end{array} \right. \quad \text{und} \quad NO_2 . C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} \overset{V}{N}H_3 \\ | \\ O \end{array} \right. .$$





Die gewöhnliche Formel $NO_2 . C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} N \\ O \end{array} \right\rangle N$ giebt allerdings diesem nahen Zusammenhange einen weit schlechteren Ausdruck. Es wird übrigens eine geschlossene Kette (ein Phendiazoxol), was wohl allenfalls nur bei der Orthoverbindung zu erwarten wäre. Dass doch, beiläufig gesagt, auch hier die Diazobindung am wahrscheinlichsten verbleibt, könnte daraus folgen, dass (nach Böhmer, dies. Journ. [2] 24, 460) das Diazoderivat des bibromirten Orthoamidophenols „weit empfindlicher" ist als die entsprechende Paraform.

Das hiermit Angeführte möchte einigermaassen zum Nachweise genügen, dass ein strenges Festhalten des Unterschiedes zwischen dem fünfwerthigen, salzbildenden und dem dreiwerthigen, nicht salzbildenden Stickstoff, weit entfernt, die Erklärung der verschiedenen Diazoreactionen zu erschweren, gerade umgekehrt dieselbe wesentlich erleichtert.

Es möchte so auch der Fall sein in Bezug auf die besondere Constitutionsfrage, welche während des letzten Jahres, also nach dem Erscheinen des erwähnten Aufsatzes, in hohem Grade die Aufmerksamkeit der chemischen Welt erregt hat, nämlich wegen der neuentdeckten Isomerien in der aromatischen Diazochemie; eine Frage, welche, obgleich schon im Vorigen flüchtig berührt, doch allzu grosses Interesse und zwar nicht am mindesten für die in Rede stehende Ammoniumtheorie darbietet, um nicht etwas mehr eingehend, wenn auch immer möglichst kurz, berücksichtigt zu werden.

Es ist überhaupt das nähere Studium des Verhaltens der Diazosalze zum Alkali, welches zu diesen wichtigen Entdeckungen geführt hat. Sehr bemerkenswerth ist dabei, einerseits der ganz verschiedene Einfluss des Alkalis, wenn es als starke Hydratlauge oder, schwächer wirkend, als Carbonat oder Methylat angewandt wird, andererseits das eigenthümliche, wenn auch freilich hier nicht alleinstehende, Vermögen, sonst in keiner Weise darstellbare Verbindungen entstehen zu lassen und einmal entstandene vor Zersetzung zu bewahren.

Den Angaben von P. Griess genau folgend (mit 67 proc. bis 80 proc. Kalilauge) gelang es Schraube und Schmidt Ber. 1894, 521) das Kaliumdiazotat von neuem darzustellen, und zwar, wie es mit der β-Naphtolreaction bewiesen wurde, quantitativ. Dieses Griess'sche Kaliumsalz entspricht augenscheinlich der einfachen Formel: $C_6H_5.NN.OK$.

Das Salz zeigt die Eigenschaften eines Diazokörpers, z. B. in der unmittelbaren Kuppelung mit Phenolen. Beim Festhalten des Unterschiedes zwischen Azo- und Diazobindung liegt also die Annahme nur um so näher, dass es auch der Constitution nach ein Diazokörper ist, also mit OK an α-Stickstoff gebunden. Es wäre, so zu sagen, ein umgekehrtes Ammonium. Wie z. B. neben Zinknitrat auch Kaliumzinkat existenzfähig ist, so auch hier neben dem Diazonitrat ein Kaliumdiazotat.

Beiläufig gesagt müsste das Vermögen eines Diazokörpers, unmittelbar zu „kuppeln", nur darauf beruhen, dass er so ungemein labil ist. Das Phenol hat die Wahl frei zwischen den beiden Stickstoffatomen. Der dreiwerthige Stickstoff muss

unbedingt vorgezogen werden. $R.\overset{III\,III}{N}N.C_6H_4.OH$ ist ein ganz normal gepaarter Körper. $R\overset{V\,III}{N}N.C_6H_4OH$ scheint gar nicht zu existiren. Liegt von vornherein eine beständigere Bindung (wie die Azo- oder Nitroso-Bindung) vor, so muss zur schnellen Reaction zuerst durch eine Säure labilisirt werden. Starkes Alkali muss schützend wirken (vergl. Bamberger).

Wenn man, wie gewöhnlich, nur Azobindung ($\overset{III\ III}{N:N}$) zugiebt, so ist natürlich auch im Griess'schen Salze eine solche vorhanden.

Unter sonst ähnlichen Umständen, aber bei höherer Temperatur, 130°—140°, erhielten Schraube und Schmidt ein neues Salz, auch quantitativ, das erst nach Behandlung mit Säuren auf Phenole reagirte. Weil Jodmethyl (bis 80%) Methylanilin ergab, wurde das Salz nach der Formel $C_6H_5.NK.NO$ geschrieben, welche Formel, wenn auch aus anderen Gründen ebenfalls Bamberger und v. Pechmann annehmen.

Es hindert natürlich nichts, auch nach der Ammoniumtheorie dieselbe Formel gelten zu lassen.[1]) Ein Ammoniak mit zwei negativen Radicalen muss immer stärker als Säure wirken, als das an sich basische Diazobenzol.

Es gäbe also zwei isomere Kaliumsalze:

$C_6H_5.NN.OK$ und $C_6H_5.NK.NO$,

Diazobenzolkalium und Nitrosoanilinkalium.

Mittlerweile wurde dies sehr entschieden von Prof. Hantzsch bestritten, indem er, von der Voraussetzung ausgehend, dass die Diazobenzole $R.N:N.OH$ den Aldoximen $R.CH:N.OH$ entsprechen müssen, die Möglichkeit einer Strukturisomerie von

---

[1]) Es liegt allerdings von meinem Standpunkte aus die Annahme sehr nahe, dass die Isomerie der beiden Formen, der labilen und der stabilen, wie sonst ohne Bedenken anzunehmen ist, auch hier nur auf dem Vorhandensein von Diazo- und Azobindung beruhen könnte, nach den Formeln:

$$C_6H_5.\overset{V\,III}{N}N \quad \text{und} \quad C_6H_5\overset{III\,III}{N}N$$
$$\quad\quad\quad

vornherein läugnet, und unbedingt auch hier Stereoisomerie annimmt. Die Salze wären also:

wie $\begin{matrix} R.CH \\ \| \\ KO.N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} R.CH \\ \| \\ N.OK \end{matrix}$, so auch $\begin{matrix} R.N \\ \| \\ KO.N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} R.N \\ \| \\ N.OK \end{matrix}$.

Jenes wäre das labile Synsalz, dieses das stabile Antisalz.

Versuche, hierdurch veranlasst, auch in anderen Gebieten der Diazochemie das Vorhandensein ähnlicher labiler Nebenformen nachzuweisen, wurden wenigstens theilweise mit dem glücklichsten Erfolge gekrönt, und zwar nach der zunächst ziemlich zufällig gefundenen Methode, die Bildungsreaction unter Gegenwart von conc. Alkalicarbonatlösung bei guter Kühlung vor sich gehen zu lassen.

Es wurde so zu dem bekannten E. Fischer'schen diazosulfonsauren Kalium die sehr labile Nebenform oder nach obiger Ausdrucksweise die Syn-Form aufgefunden, nach den vorausgesetzten Formeln:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ KO.SO_2.N \end{matrix} \quad \text{neben} \quad \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ N.SO_2.OK \end{matrix}.$$

Ich brauche kaum zu sagen, dass mich diese Entdeckungen, als ich davon durch die Juliheft der Berliner Berichte 1894 in Kenntniss gesetzt wurde, in hohem Grade interessiren mussten, als in überraschender Weise zum Vortheil für meine Auffassung der Diazokörper sprechend, weil auch darnach, ganz wie seitens Hantzsch nach seiner Stereo-Theorie, die Möglichkeit dergleichen labiler Nebenformen von vornherein gegeben war. Die äusseren Umstände (Gegenwart von schwach wirkendem Alkali und niedrige Temperatur) waren also ausfindig gemacht worden, unter denen die Reaction des Kaliumsulfits auf das Diazochlorid so geleitet werden kann, dass ohne jede sonstige Aenderung nur der Platz des abgeschiedenen Chlores wiederum besetzt wird, also nach der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ N \end{matrix}.Cl + K.SO_2.OK = KCl + \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ N \end{matrix}.SO_2.OK \quad \text{statt} \quad \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ N.SO_2.OK \end{matrix}.$$

Dass die Diazoform in Vergleich mit der völlig normal gepaarten Azoform sehr labil sein muss, ist von selbst gegeben, während es allerdings nicht leicht zu verstehen ist, dass nach den Stereoformeln die Lage des Sulfotheiles links

oder rechts so wesentlich verschiedene Eigenschaften, wie die hier fraglichen, veranlassen kann.

Nach der gewöhnlichen Auffassung der Diazosalze (immer mit N:N) giebt es natürlich keine Möglichkeit, durch die verschiedene Bindung der Stickstoffatome diese Isomerie structurchemisch zu erklären. Eine ganz andere Erklärung ist jedoch jedenfalls denkbar, indem, wie, meines Wissens, zuerst von Claus (dies. Journ. 1894 **50**, 239), dann und noch mehr eingehend von Bamberger (Ber. 1894, S. 2588 und 2930) in Vorschlag gebracht wurde, die Ursache der Isomerie in der verschiedenen Bindung des Sulfittheils gesucht werden soll, nach den Formeln:

$R.N{:}N.SO_2.OK$ und $R.N{:}N.O.SO_2K$ oder ... O.SO.OK.

Durch die in der letzten Zeit (Ber. 1894, 3264) ausgeführten genauen Untersuchungen von Prof. Hantzsch, für dessen ganze Theorie natürlich diese besondere Frage von ausnehmender Wichtigkeit gewesen ist, scheinen doch hinreichende Beweise für die Sulfonformel des neuen Körpers vorzuliegen, insoweit überhaupt eine an sich missliche Aufgabe, wie diese, endgültig gelöst werden kann.

Bedenken wir uns also nicht, als abgemacht zu rechnen, dass die Formel $RNN.SO_2.OH$ für beide der Isomeren gemeinschaftlich ist, so bleiben allerdings vom Standpunkte der reinen Azotheorie nur die stereochemischen Ausdrücke übrig, während von dem meinigen dagegen nur ein seltener Fall des Unterschiedes zwischen Azo- und Diazobindung bei demselben Atomcomplexe anzunehmen wäre, was auch, wie schon früher bemerkt, die wesentliche Verschiedenheit der Eigenschaften am besten erklären möchte.

Beim Versuche, zunächst isomere Diazomethylester der fraglichen Art durch Einwirkung von Natriummethylatlösung auf ein Diazosalz darzustellen, machte Hantzsch (Ber. 1894, 1702) die ganz unerwartete Beobachtung, dass dabei (oder, wie sich nachher zeigte, ebensowohl bei Anwendung von conc. Alkalicarbonat) statt des gesuchten Methylesters diazobenzolsubstituirtes Anilin als Produkt der Reaction erhalten wurde, aber leider nicht, wie zuerst angenommen, ein mit dem gewöhnlichen Diazoamidobenzole $RNN.NHR$ isomeres Monoderivat, sondern, nach dem von Bamberger gelieferten, und

nachher (S. 2968) von Hantzsch selbst als richtig anerkannten Nachweise, das nicht lange vorher von v. Pechmann (Ber. 1894, 703) beschriebene Bisderivat $\begin{matrix}RNN\\RNN\end{matrix}\!\!>\!NR$. Ist auch demnach hier von einer Diazoisomerie nicht mehr die Rede, so bietet doch die Reaction als solche zunächst darin ein ganz besonderes Interesse, dass unter dem Einflusse des schwach wirkenden Alkalis, ganz verschieden von der Einwirkung der starken Alkalilauge, wie schon früher (S. 173) beiläufig bemerkt wurde, aller Wahrscheinlichkeit nach die ursprüngliche Bildungsreaction bei dem prädisponirenden Einflusse einer starken Säure gerade umgekehrt wird, nach den Formeln:

$$\overset{III}{R}NH_2 + \overset{III}{N}O.ONa + 2HCl = NaCl + 2H_2O + \overset{V\,III}{R}N\overset{III}{N}.Cl$$

und

$$\overset{V\,III}{R}N\overset{III}{N}Cl + Na_2CO_3 + H_2O = NaCl + CO_2 + \overset{III}{N}O.ONa + \overset{III}{R}NH_2,$$

wonach zur gewöhnlichen Substitution des neuentstandenen Anilins[1]) alles fertig vorliegt.

Wenn nun hierbei wirklich das Monoderivat entstanden wäre, so sollte allerdings ein neuer und zwar sehr sprechender Fall von einer labilen Diazoform neben der seit lange bekannten stabilen Azoform vorgelegen haben:

$$C_6H_5.N.NH.C_6H_5 \quad \text{neben} \quad C_6H_5.N$$
$$\quad\quad\quad

lich, ganz wie die Wärme, die Atombewegung erleichtern muss), aber es sind dies (die Gegenwart von Alkali) auch zu gleicher Zeit die Umstände, welche zur möglichst vollständigen Substitution veranlassen, gerade die Bedingungen für Griess's Betaïnreaction, wonach z. B.

$$HO.CO.C_6H_4.NH_2 \text{ zu } -O.CO.C_6H_4.NR_3-$$

übergeführt wird, und statt des Mono- entsteht das Bisderivat.

Beim Darstellen des gewöhnlichen Diazoamidobenzols kommt es nicht selten vor, dass der Versuch schlecht gelingt, da in grösserer oder geringerer Menge dunkle, schmierige Produkte erhalten werden. Wäre es nicht möglich, dass, wenn es so eintrifft, die Ursache darin zu suchen sei, dass, wenn die äusseren Umstände, welche die sofortige Entstehung des Azoderivates bedingen (Abwesenheit von Alkali, Temperatur, Verdünnungsgrad u. s. w.), nicht gehörig eingehalten werden, zu gleicher Zeit auch das labile wahre Diazomonoderivat entsteht, aber ehe es gehörig isomerisirt werden kann, unter völliger Zersetzung verschmiert, und dem zu Folge auch der Beobachtung entgehen muss?

Sei dem aber wie es wolle, so viel wird aus der ganzen vorhergehenden Darlegung einigermassen sicher hervorgehen, dass sich die wechselnden Erscheinungen bei den aromatischen Diazokörpern kaum in irgend einer anderen Weise einfacher und ungezwungener erklären lassen, als durch die Annahme, dass in ihnen je nach den obwaltenden Verhältnissen der Stickstoff zum Theil fünfwerthig oder nur dreiwerthig wirkt, oder, wie es nun heissen kann, dass sie entweder als nach gewöhnlicher Ausdrucksweise im strengeren Sinne des Wortes Diazokörper (Azoammoniumkörper) oder als Azokörper auftreten. Dass es Fälle giebt, wo die Wahl zwischen den beiden möglichen Formeln Schwierigkeiten bietet, veringert nicht die Gültigkeit der Regel.

Ehe ich schliesse, finde ich noch zu einigen kurzen Bemerkungen besonderen Anlass.

Zur Ergänzung der Frage, ob die Isomerie der Diazokörper auf verschiedener Struktur oder nur stereochemischen Verschiedenheiten beruhe, wäre es also noch übrig, auf den Vergleich mit den Oximen etwas näher einzu-

gehen, indem die Analogie zwischen dem Aldoxime RCH:N.OH und dem als Hydrat gedachten Diazobenzole mit der entsprechenden Formel R.N:N.OH nicht der Art zu sein scheint, dass sie zu den von Hantzsch daraus gezogenen stereochemischen Schlüssen irgend einen wirklichen Anlass giebt.

Dass die CH-Base weniger entschieden als solche wirkt als die N-Base, wäre schon bemerkenswerth, noch mehr aber das ganz verschiedene Verhalten zu Säuren, z. B.:

$$RN:N.OH + HCl = RN:N.Cl + HOH,$$

also ganz wie:

$$K.OH + HCl = KCl + HOH,$$

dagegen:

$$RCH:N.OH + HCl = RCH:N(OH)H.Cl,$$

ganz wie:

$$NH_3 + HCl = NH_4.Cl.$$

Es wäre der schon früher (S. 171) berührte Unterschied zwischen OH als Substituent für Wasserstoff in Ammoniak und als Theil des Hydrates eines kaliumähnlichen Ammoniumradicals. Wir kommen zu der im Vorigen benutzten Diazoformel zurück und nicht die zwei Formeln:

$$\begin{array}{c} \overset{\text{III}}{R.CH} \\ \| \\ N.OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \overset{\text{III}}{R.N} \\ \| \\ N.OH \end{array} \quad \text{wären vergleichbar,}$$

$$\text{sondern} \quad \begin{array}{c} \overset{\text{III}}{R.CH} \\ \| \\ N.OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \overset{\text{V}}{RN}.OH \\ \| \\ N \end{array},$$

also Körper ganz verschiedenen Baues, in so weit wir aus den Diazosalzen auf die Zusammensetzung des fast ganz unbekannten Hydrates schliessen können. Der einzige ganz sichere Vergleich betrifft die Salze mit Säuren.

In Bezug auf das dem obigen Hydrate entsprechende labile Sulfonderivat:

$$\begin{array}{c} \overset{\text{V}}{R.N}.SO_2.OH \\ \| \\ N \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \overset{\text{V III}}{R.NN} \\ | \\ SO_2.OH \end{array},$$

kann ich ferner als besonders wichtig nicht unerwähnt lassen, dass in der letzten Zeit sowohl im Lehrbuche von V. Meyer und Jacobson zur Erklärung der Isomerie der beiden Sulfonsalze die Möglichkeit dieser Formel für die labile Form angenommen wird, obgleich sonst die gewöhnlichen Azoformeln,

wie für das Chlorid R.N=N.Cl, benutzt werden, sondern auch sogar von Bamberger (nach brieflicher Mittheilung) dieselbe Formel in diesem besonderen Falle in Anwendung gebracht, obgleich er, wie schon im Vorigen bemerkt wurde, jetzt sonst für die eigentlichen Diazokörper die neue Formel $R.\overset{v}{N}\equiv\overset{v}{N}.X$ (S. 173, Note) eingeführt haben will. Beiderseits, sowohl bei sonst ausschliesslicher Anwendung von der Azoformel, wie neben einander von der Azoformel mit $\overset{III\,III}{NN}$ und der neuen Diazoformel mit $\overset{v\,v}{NN}$, wird also die alte Ammoniumformel mit $\overset{v}{N}:\overset{III}{N}$ für die Erklärung der Isomerie als unentbehrlich anerkannt. Es scheint dann die Annahme nicht fern zu liegen, dass überhaupt zur Erklärung des Unterschiedes zwischen labilen und stabilen Diazokörpern die beiden Formeln:

$$R.\overset{v}{N}:\overset{III}{N}\text{–}X \qquad \text{und} \qquad R.\overset{III\;III}{N}:N\text{–}X$$

sowohl von Nöthen sind, wie für den Zweck hinreichend.

Ich kann zuletzt nicht umhin zu bemerken, dass ich mir von Anfang an keineswegs zur Aufgabe gestellt habe, eine Theorie der Diazokörper darzulegen. Ich wollte nur durch die Diazokörper, als besonders augenfällige Beispiele, einen möglichst entscheidenden Beweis dafür beibringen, dass wir, um bei unseren Auseinandersetzungen der Wirklichkeit volles Recht widerfahren zu lassen, ebenso wohl neben dem dreiwerthigen Stickstoff den fünfwerthigen, neben Azotosum $\overset{III}{N}$ das Azoticum $\overset{v}{N}$, in Rücksicht nehmen müssen, wie z. B. den von Alters her bekannten Unterschied zwischen den beiden Formen des Eisens, Ferrosum $\overset{II}{Fe}$ und Ferricum $\overset{III}{Fe}$, die wir uns keinen Augenblick bedenken sollten, als verschiedene Grundstoffe (mit ganz demselben Recht wie etwa Mg und Al) zu rechnen, wenn sie nicht, und dies so ungemein leicht, in einander übergingen. Ist es mir geglückt, einen noch so geringen Beitrag zu liefern zur vollen Anerkennung dieses wunder-

baren Naturgesetzes der wechselnden Sättigungscapacität, worauf Verhältnisse wie diese beruhen, so ist auch das Ziel völlig erreicht worden, das ich mir in Bezug auf die aromatische Diazochemie vorgesteckt habe.

Ich habe das oben Mitgetheilte in derselben Form aufgenommen, die es in der Schwedischen Jahresschrift, der es entnommen worden ist, erhalten hat. Von dem, wegen der später eingetretenen veränderten Verhältnisse daselbst als Nachschrift zugefügten will ich der Kürze wegen nur die Hauptmomente anführen.

Bekanntlich haben die beiden in dem Meinungsstreite der letzten Jahre über die Constitution der Diazokörper besonders betheiligten Chemiker, zuerst Bamberger (völlig bestimmt im Märzheft der Ber. 1895) dann auch Hantzsch (im Juliheft) die Berechtigung der Ammoniumformel anerkannt und unterscheiden also, wie es im Vorigen geschehen ist, zwischen $C_6H_5.\overset{V\ III}{N}N$- und $C_6H_5\overset{III\,III}{N}N$-, Phenylazonium (Bamberger) oder Phenyldiazonium (Hantzsch) und Phenylazo- oder bei Annahme stereochemisch verschiedener Formen, in sofern sie der Synreihe gehören, normale Diazoverbindungen.

Der strukturelle Unterschied zwischen Diazo- und Azowäre wohl somit als entschieden zu erachten und die einfache Auffassung wäre bestätigt worden, welche sich für mich in unmittelbarer Folgerung aus den leitenden Grundsätzen der älteren Chemie ergeben hatte, aber mit den zur Zeit herrschenden Ansichten über die allgemeinen Verbindungsgesetze, die Atomigkeit u. s. w., nicht vereinbar war.

Von besonderem Interesse ist dabei, dass der nähere Grund, welcher zuletzt auch Hantzsch veranlasst hat, seinen vorher so entschieden (z. B. noch im Aprilheft der Ber.) eingenommenen Standpunkt zu verlassen und Diazochlorid, sowie Ammoniumchlorid demselben Typus zuzurechnen, im Hauptsächlichen ganz derselbe ist, wie der seiner Zeit für mich bestimmende, oder die nahe Uebereinstimmung in elektrochemischer Hinsicht, wonach sich beide in ganz derselben Weise als vollkommene Salze verhalten, wie KCl, NaCl u. s. w.

Nur war es einerseits die elektrochemische Theorie von Berzelius, wie sie sich beim Zählen nach einfachen Atomen statt nach Sauerstoff als Maas der Verwandtschaftseinheit gestaltete, welche als Führerin diente und von vornherein keinen Zweifel zuliess, während andererseits die moderne elektrochemische Theorie, die sich, Dank den Arbeiten von Arrhenius, Ostwald u. A., in unseren Tagen entwickelt hat, mit ähnlicher Gewissheit die Frage klar legte. „Die elektrische Leitfähigkeit ist fast dieselbe, vielleicht ganz dieselbe, wie bei den Salzen von Kalium und Ammonium" (Ber. 1895, 1747).

Aber nicht nur hierin haben sich die älteren Anschauungsweisen über das Wesen der Materie, wenn auch allenfalls in mehr oder weniger veränderten Formen, wiederum zur Geltung gebracht, und, wie wohl nunmehr auch sonst niemand an der vollen Berechtigung zweifeln wird, aus der Aehnlichkeit mit Ammonium in den elektrochemischen Beziehungen zur Aehnlichkeit auch im chemischen Baue zu schliessen, so wird man auch nicht mehr in anderen Eigenschaften der Elementaratome, wie sie jetzt aufgefasst werden, wie früher Hindernisse finden für die in Rede stehende Formulirung. Mit einem Worte, die Zeit ist reif geworden, um als Thatsache zu erkennen, was die zunächst in schroffem Gegensatze zum Alten sich entwickelnden Theorien in keiner Weise zugeben konnten: eine besondere Seite der vielbesprochenen Diazofrage, die wohl nicht am wenigsten Interesse darbietet.

Während also die durch ihre Labilität gekennzeichneten Griess'schen Diazosalze als stickstoffsubstituirte Ammoniumsalze aufgefasst werden, wird natürlich dagegen bei ihren stabilen Derivaten, wie vor anderen das Diazoamidobenzol von P. Griess, die Diazosulfonsäure von E. Fischer und die stabile Form des neuerdings von Hantzsch (Mitte 1895) entdeckten Diazocyanides, von einer Veränderung der gewöhnlichen und auch immer von mir benutzten Formulirung nicht die Rede. Nur muss grösseres Gewicht als vormals darauf gelegt werden, dass sie auch dem Namen nach als Azokörper, wie z. B. Benzolazo- statt diazosulfonsäure, bezeichnet werden.[1])

[1]) Die Ansicht anderer Vertreter der Ammoniumtheorie, wie Kolbe, Strecker, Erlenmeyer, dass sich auch hier der Ammoniumtypus be-

Die einzigen, deren Constitution noch Zweifel erregen kann, wären die während der letzten zwei Jahre von Hantzsch entdeckten labilen Isomeren zu den oben erwähnten Azoderivaten neben den ebenfalls erst neuerdings, Anfang 1894, als in zwei Formen auftretend von Schraube und Schmidt erkannten Diazoalkalisalzen.

Mit der Anerkennung des Diazochlorids als Derivat des Ammoniumchlorids ist natürlich auch die Isomeriefrage von meinem Standpunkte aus eine ganz andere als vormals geworden. Der neue Beweis für die Ammoniumformel, den mir die Existenz von Isomeren zu bieten schien, ist nunmehr überflüssig geworden, und die ganze Frage somit eigentlich nicht mehr in dem Bereiche der Aufgabe, die sich mir von Anfang an zur Lösung darbot. Anders, wenn noch zum Chloride als Synazoform die fehlende stabile Antiform gesucht wurde, ebenso wohl wie zur stabilen Azosulfonsäure die zur Zeit noch fehlende labile Nebenform. Die Möglichkeit von vornherein stereoisomerer Azokörper habe ich nicht bestritten.

Es mag also z. B. ganz dahingestellt werden, ob die beiden Formen des in vielerlei Hinsicht interessanten Cyanides unter einander strukturchemisch als Azo- und Diazo- oder nur stereochemisch verschieden seien, wie ungemein natürlich es auch eben beim Cyan erscheinen muss, dass es zunächst als, wenn auch schwach wirkendes, Haloïd unmittelbar am Platze des Chlors eintreten kann, aber sich doch bei weitem mehr, ganz wie beim nie salzähnlichen Nitrile $H_3C.CN$ ausschliesslich, für die vielfach festere Paarungsbindung geeignet zeigt. Es mag demnach meinetwegen die Wahl zwischen den Formeln:

$$C_6H_5.N.CN \quad C_6H_5.N \qquad \text{und} \qquad C_6H_5.N \quad C_6H_5.N$$
$$\|N \quad , \quad \|N.CN \qquad\qquad NC.N\| \quad , \quad N.CN\|$$

unentschieden gelassen werden und den besonderen Gründen, Farbe, Schwerlöslichkeit u. s. w., welche Hantzsch für seine Stereoformeln anführt, hier nicht widersprochen werden, wenn auch allerdings wohl immer vor anderen wichtige Eigenschaften der beiden Formen, oder die ungemein grosse Labilität einer-

währt, hat augenscheinlich nur auf einem allerdings nicht entfernt liegenden Analogieschlusse beruht. In den Verbindungen an und für sich hat sie keinen hinreichenden Grund. Die ammoniumfordernde, entschiedene Säure findet sich hier nicht.

seits und die zum Verwundern grosse Stabilität andererseits, sich schwierig in irgend einer anderen Weise natürlicher, als durch die Diazo- und Azoformeln, erklären lassen.[1])

Wegen der Sulfonsäure, als Diazo- neben Azo- oder beiderseits Azosäure, mag im Hauptsächlichen dasselbe gelten.

Die Kaliumsalze verhalten sich insofern ganz anders, als die Hantzsch'schen Isomeren, dass auch die labile Form bei Gegenwart von freiem Alkali verhältnissmässig sehr stabil ist (bei anhaltendem Erhitzen auf dem Wasserbade). Wenn man, wie z. B. (Ber. 1895, 2022) auch Goldschmidt, welcher der Zeit nach schon früher als Hantzsch und Bamberger die Ammoniumformel des Chlorids anerkannt haben soll, von vornherein die Existenz eines umgekehrten Ammoniums, $K.O.\overset{V}{N}RN$ bestreitet, so bleiben doch nicht nur die Stereoformeln von Hantzsch, sondern auch strukturchemisch die von den Entdeckern der Isomerie selbst vorgeschlagenen zwei Formeln $C_6H_5.N:N.OK$ und $C_6H_5.NK.NO$, und warum nicht auch beide Möglichkeiten neben einander, zur Verfügung übrig. Weiter hierauf einzugehen, halte ich nicht für angezeigt.

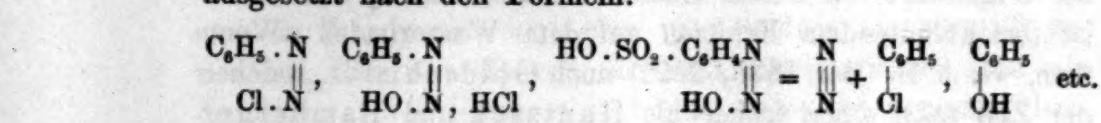
Nur in Bezug auf gewisse praktisch wichtige Zersetzungsreactionen zweifelloser Diazokörper wäre noch Einiges zu bemerken.

---

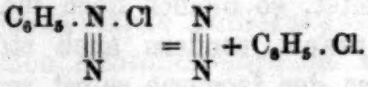
[1]) Nur kann ich nicht umhin zu bemerken, dass die Nichtionisirbarkeit der labilen Form sehr wohl darin ihren Grund finden kann, dass die labile Form so „ausserordentlich" leicht in die stabile übergeführt wird und demzufolge der Ionisirung entgeht. Die überhaupt bei den Paarungsreactionen sehr leicht vor sich gehende „Uebersprungung vom ersten zum zweiten Stickstoffatom", früher, weil sie „jeder Analogie und jeder Wahrscheinlichkeit entbehren würde", als wichtiges Argument gegen die Ammoniumtheorie gerechnet, muss wohl nunmehr als einfache Thatsache erscheinen.

Bemerkenswerth wäre übrigens, dass unter den vielerlei echten Azokörpern (mit beiderseits C an N:N gebunden) bei keinem einzigen ausser dem Cyanide bis jetzt neben der stabilen eine wirklich labile Form nachgewiesen worden ist. Der von Bamberger (Ber. 1895, 807) beobachtete Isomeriefall gehört augenscheinlich nicht hierher. Beide Formen sind stabil. Bleibt es dabei, so wäre das Verhalten strukturchemisch aus der Haloïdähnlichkeit des Cyans leicht erklärt. Finden sich in Zukunft andere solche labile Isomere, so ist damit auch ein entscheidender Beweis für die Stereoformeln der beiden Diazocyanide aufgefunden worden.

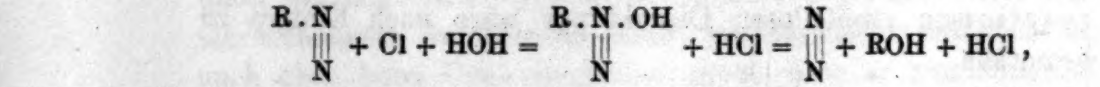
Das Diazochlorid giebt beim Zerfallen neben Stickstoff in trocknem Zustande Chlorbenzol, wie noch viel leichter z. B. Trichlordiazochlorid Tetrachlorbenzol (Hantzsch, Ber. 1895, 680), in wässriger Lösung dagegen Phenol (S. 686), sowie die Diazobenzolsulfonsäure nach Sättigen mit Alkali Phenolsulfonsäure (S. 1750). Als unwillkürliche Bedingung hierfür wird die Synform des Azokörpers vorausgesetzt nach den Formeln:



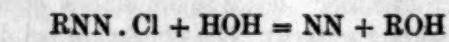
Mit der Anerkennung der Ammoniumformel des Chlorids wäre zu schreiben:



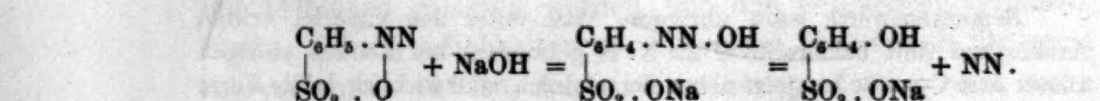
Erklärt sich die Zersetzung in wässriger Lösung durch die Dissociation dieses Ammoniumchlorids, so wäre der nahe liegende Ausdruck:



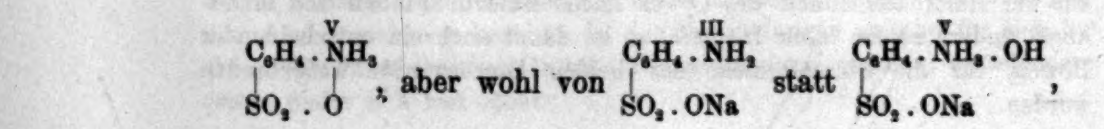
oder, wenn man sich mit der Massenwirkung des Wassers begnügt:



Mit der Diazobenzolsulfonsäure, als innerem Ammoniumsalze einer starken Säure, erklärt sich sehr natürlich, dass sie in freiem Zustande viel beständiger ist als nach Sättigung mit Alkali:



Vergl. z. B. (Nietzki, Ber. 17, 707) die Nichtacetylirbarkeit von



Es braucht mittlerweile kaum erwähnt zu werden, dass sich das Postulat bezüglich der Synazobindung beim Entstehen von Hydraten viel eher anwenden lässt als beim Chloride. Dass ein Diazokörper als solcher unter keinen Umständen Stickstoff verlieren kann, wäre doch vielleicht allzu viel verlangt.

Im Zusammenhang hiermit könnte in Bezug auf das die Sandmeyer'sche Reaction bedingende, von den gewöhnlichen Haloïddoppelsalzen so sonderbar abweichende Kupferdoppelsalz (Ber. 1895, 1752) bemerkt werden, dass nach der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \overset{V}{N}Cu . Br \\ \quad\quad\quad \| \\ \quad Br . NCu . Br \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 . \overset{V}{N}Cu . Br \\ \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad NCu . Br_2 \end{array} \quad \text{statt} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 . \overset{III}{N} . CuBr \\ \quad\quad\quad | \\ \quad Br . N . CuBr \end{array} \quad \text{(a. a. O.)}$$

darin nicht unbedingt ein Synazobromid (mit zweiwerthigem Kupfer und dreiwerthigem Stickstoff) sondern vielleicht eher fortwährend ein Azoammoniumsalz vorliegt, also der besonderen Klasse von Ammoniumsalzen angehörend, worin ein Metall, wie hier das einatomige Cuprosum, Wasserstoff des Ammoniums vertritt, wenn auch darin ungewöhnlich, dass das Metall in derselben Weise gleichzeitig in zwei, als Ganzes wirkende Ammoniumcomplexe eingreift. Dass ein Diazosalz dieses Baues leicht zerfällt, kann nicht Wunder nehmen. Dass, wenn Zersetzung eintritt, Brombenzol entstehen muss, ergiebt sich von selbst.

In ähnlicher Weise könnte sich die Gattermann'sche Reaction natürlich erklären nach der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \overset{V}{N} . Br \\ \quad\quad\quad ||| \\ \quad\quad\quad N \end{array} + Cu_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 . \overset{V}{N}Cu . Br \\ \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad NCu \end{array} = \begin{array}{l} N \\ ||| \\ N \end{array} + Cu_2 + C_6H_5 . Br,$$

also ebenfalls unter Uebergang der dreifachen Bindung in die zweifache. Nur wirkte hier wegen Mangels an Säure der Nitritstickstoff fortwährend dreiwerthig.[1])

---

[1]) Durch die Ergebnisse der in der letzten Zeit (Ber. 1895, 2052) von Knoevenagel angestellten Versuche (mit p-Toludiazochlorid) ist uns nun über die Bildungsreaction bekannt geworden, dass sie sehr leicht bei allmählicher Einwirkung von Kupfer auf eiskalte Chloroformlösung des Chlorids vor sich geht. Unter solchen Umständen möchte es wohl gar keinen Grund geben, warum das Chlor seinen Platz verlassen sollte, um ein sonst nicht für sich existirendes Synazosalz ent-

Beim Diazokörper ist die Zersetzung unter Abgabe von Stickstoff die allein mögliche. Wasser kann nicht abgeschieden werden.

Endlich möchte ich mir wegen der von Hantzsch vorgeschlagenen neuen Terminologie eine Bemerkung erlauben.

Gegen den Namen Diazonium, statt des meinerseits benutzten, der Formel genau entsprechenden Azoammonium, wäre natürlich nichts zu sagen, nur bezüglich der Zweckmässigkeit der Bezeichnung „normale Diazoverbindungen“ für die labilen Isomere einige Zweifel auszusprechen.

Mit dem Ausdrucke „normal“ in Gegensatz zu „Iso-“ sollte wohl allem Anschein nach die nahe Uebereinstimmung mit den gewöhnlichen, immer als normal gerechneten Diazoverbindungen bezeichnet werden. Aber weit entfernt davon, wären nur die wenigen neu entdeckten labilen normal, sonst alle ohne Ausnahme aus irgend einem Grunde abnorm. Anders, wenn noch sämmtliche labile als Synazokörper gelten konnten, oder, wie immer noch, nach der meinerseits bevorzugten structurchemischen Deutung der Isomerie, als wahre Diazokörper. Scheut man sich unter solchen Umständen wegen der veränderten Formulirung für die Diazosalze den alten Griess'schen Namen, im Gegensatz zu Azo-, noch zu benutzen, so wäre wohl kaum etwas anderes übrig, als den vollen Schritt zu thun und nach streng rationellen Gründen die Körper mit doppeltem N (NN) nach den drei Beispielen von

---

stehen zu lassen. Das mit Alkohol aus dem ersten Produkt unter Freiwerden von Stickstoff (oder auch direct mit mehr Kupfer) entstehende kupferreichere Salze könnte sich bilden nach der Formel:

$$\begin{matrix} R.NCu.Cl \\ \| \\ NCu \end{matrix} + \begin{matrix} R.NCu.Cl \\ \| \\ NCu \end{matrix} = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} + RCl + \begin{matrix} R.NCu_2.Cl \\ | \\ NCu_2 \end{matrix} .$$

Ein Synazokupfersalz $\begin{matrix} RN.Cu \\ | \\ Cl.N.Cu \end{matrix}$ (hier mit einwerthigem Kupfer und dreiwerthigem Stickstoff) wäre schon von Anfang an mit Kupfer gesättigt und ohne Säure kaum ein anderes möglich.

Weil keine Analysen vorliegen, sind natürlich die angeführten Formeln rein hypothetisch. Ein näheres Studium dieser merkwürdigen Salze wäre allerdings von besonderem Interesse, und zwar auch bezüglich der hier fraglichen Unumgänglichkeit der Azobindung für die gewöhnlichen Zersetzungsprocesse.

1. $C_6H_5 . \underset{\underset{N}{|||}}{N} . Cl$, 2. $C_6H_5 . \underset{\underset{N . C_6H_5}{||}}{N}$ und 3. $H_2C \langle \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$

in drei Gruppen zu unterscheiden (vergl. meine frühere Abhandlung S. 14), nämlich:

1. Diazonium- oder Azoammoniumkörper, die labilen aromatischen Distickstoffkörper von P. Griess.

2. Azokörper, die stabilen, aromatischen Distickstoffkörper, sowohl die von Anfang an so genannten, wie die früher als Diazokörper bezeichneten.

3. Diazokörper, die von Curtius entdeckten labilen, aliphatischen Distickstoffkörper, die einzigen, worin, nach der ersten Annahme von Griess für seine Körper, wirklich das Doppelatom oder Aequivalent Stickstoff (N:N oder das gestrichene N von Berzelius) zwei Wasserstoffatome in einem Kohlenstoffcomplexe vertritt, also jedenfalls im Griess'schen Sinne wahre Diazoverbindungen.

Es kämen noch dazu die vor anderen labilen Isomeren von Hantzsch und die labilen Formen der Metallsalze und Hydrate, sei es je nach der Auffassung entweder als mehr oder weniger abnorme Azoammoniumkörper der ersten Gruppe, oder als nur stereoisomere Azokörper der zweiten als Untergruppe angehörend, also immer am einfachsten als labile Isoazokörper[1]) zu bezeichnen.

Aber aller Wahrscheinlichkeit nach wird man wohl doch bezüglich der allgemeiner benutzten Namen dabei bleiben, nur zwischen labilen Diazokörpern (aromatischen und aliphatischen) und stabilen Azokörpern zu unterscheiden, indem, wie lange Zeit früher, so auch künftighin die Anwendbarkeit der labilen Verbindungen als Mittel zur Darstellung anderer Körper (Derivate des Benzols und Methans und der endlosen Reihe als Farbstoffe werthvoller Azokörper) immer noch, von dem näheren Baue des als Ausgangspunkt dienenden Körpers ganz abgesehen, die Hauptsache und das vor Allem wichtige werden wird.

---

[1]) Statt früher als Diazokörper neben den stabilen als Isodiazokörpern. Der Name wäre dann für beide Auffassungen gültig, z. B. Isobenzolazosulfonsäure, mag das Iso- durch abnorme Ammoniumstruktur oder stereochemisch durch die Synstellung (Synazosulfonsäure) erklärt werden.

Dass sich von meinem Standpunkte aus die Verhältnisse ganz entgegengesetzt gestalten, indem für meine Zwecke die wahre Formel der labilen Diazosalze das allein Wichtige geworden war und immer noch ist, mag nun zuletzt hervorgehoben werden, um einigermaassen zur Entschuldigung dafür zu dienen, dass ich, ohne in irgend einer Weise zu den experimentellen Studien der Diazokörper und ihrer Reactionen beigetragen zu haben, sogar ohne jeden Gedanken dies zu thun, mir ohne Weiteres erlaubt habe, als tertius interveniens in dem endlich in vollem Ernste sich geltend machenden Meinungsstreite wegen der Constitution der Diazokörper Theil zu nehmen und die Ergebnisse von Arbeiten Anderer als Beweismittel für eigene Ansichten zu benutzen.

Es konnte aber nicht anders werden, insofern ich nicht die allgemeinen Schlussfolgerungen ganz ausser Sicht lassen sollte, die ich aus den Diazosalzen als Azoammoniumsalzen von Anfang an gezogen hatte. Es musste mir zunächst, wenn sich in späterer Zeit die Kritik mit der Sache beschäftigte, geradezu als Pflicht obliegen, den Versuch zu machen, die Berechtigung dieser fast einstimmig bestrittenen Constitutionsformel durch Anwendung auf die vorschiedenen Gebiete der Diazochemie zu beweisen. Den neuen Beweis, welchen die zuletzt zur Kenntniss gebrachten Isomerien mitzubringen schienen, konnte ich dann auch seiner Zeit nicht unbenutzt lassen, und, wenn endlich die Ammoniumformel von anderen Seiten bewiesen und, wie es scheinen muss, zur allgemeinen Anerkennung gebracht wurde, so befinde ich mich erst wiederum auf demselben Standpunkte, worauf ich mich schon, als ich das erste Mal mich über diese Körper äusserte, zu befinden glaubte, d. h.:

Die Existenz der Griess'schen Diazosalze liefert unzweideutige Beweise für die bleibende Wahrheit der Grundprincipien des Berzelius'schen Systems, oder, noch ein Mal im Kurzen zusammengefasst, für:

die durchgreifende Bedeutung des elektrochemischen Gegensatzes,

die sogar in der grossen Mehrzahl von Fällen wechselnde Sättigungskapacität (oder Atomigkeit) der Grundstoffe,

und in Zusammenschliessung von beiden, die sog. Ammoniumtheorie, zum Unterschiede von der in allem entgegengesetzten Ammoniaktheorie.

Wohl ist dies, wie im Vorigen schon angedeutet, jetzt in Vielem anders geworden, als es zur Zeit der ersten Entwicklungsstadien der neueren Chemie noch war, indem sich von allen Seiten der chemischen Forschung immerfort neue Beweise für diese allgemeinen Lehrsätze als in der Natur selbst gegebene Gesetze unwiderstehlich aufgedrängt haben.

Wie also während der letzten Zeit der elektrochemische Gegensatz in glänzendster Weise wiederum zur Herrschaft gekommen ist, gab es schon im Vorigen Anlass genug, besonders zu erwähnen.

Die grosse Errungenschaft der neueren Forschung, welche mit dem Einführen des neuen Begriffs Atomigkeit seitens Kekulé's gewonnen wurde, wird wohl gewiss in ihren Hauptzügen immer verbleiben, aber den näheren Details nach, wie es sich wohl kaum mehr läugnen lässt, nur so gefasst, dass, wie für die alte Chemie die Basen und Säuren bildenden Oxyde von selbst Ausgangspunkte wurden für in Voraus zu berechnende Verbindungsreihen, Sulfide, Chloride u. s. w., so wir unsererseits dieselbe Erfahrung nur in der insofern veränderten Weise zum Ausdruck bringen, dass wir mit Kekulé im Grundstoffe oder dem Atome selbst den äussersten Grund dieser Gesetzmässigkeit suchen und in diesem Sinne die sogar in der alten lateinischen Nomenclatur schon fertig liegenden Namen, wie Chloretum zinzicum und aluminicum, ferrosum und ferricum, cuprosum und cupricum, stannosum und stannicum, Acidum sulfurosum und sulfuricum, nitrosum und nitricum etc., für unsere Zwecke uns nutzbar machen, indem wir einfach das Adjectiv als Substantiv nehmen, um damit eine gewisse Form von Materie zu bezeichnen, und dann ohne Weiteres mit den Zeichen $\overset{II}{Zn}$ und $\overset{III}{Al}$, $\overset{II}{Fe}$ und $\overset{III}{Fe}$, $\overset{I}{Cu}$ und $\overset{II}{Cu}$, $\overset{II}{Sn}$ und $\overset{IV}{Sn}$, $\overset{IV}{S}$ und $\overset{VI}{S}$, $\overset{III}{N}$ und $\overset{V}{N}$ ganz unzweideutig angeben, dass der Erfahrung nach wohl, wie es fast als Ausnahmen von der Regel gelten muss, Zink und Aluminium, so viel wir bis jetzt wissen, nur in einer Form, also mit entschieden constanter Atomigkeit wirken, aber dagegen

Eisen, Kupfer, Zinn, Schwefel, Stickstoff u. s. w. jedenfalls in zwei (um andere vielleicht mögliche, zumeist weniger ausgeprägte unerwähnt zu lassen) ganz verschiedenen Modificationen, also mit in verschiedener Weise streng gesetzmässig wechselnder Atomigkeit auftreten. Dass, um der Vollständigkeit wegen auch dies zu nennen, beim entschieden negativen, amphogenen Schwefel, wie übrigens leicht erklärlich, das Oxyd (wenn auch, wie bei $\overset{V}{Cl}$, $\overset{VII}{Cl}$ etc., doch wohl nicht die Säure) ganz zu fehlen scheint und demnach für die dritte Form dieses Grundstoffes $\overset{II}{S}$ (Schwefel im gewöhnlichen Sinne des Wortes) andere Verbindungen, wie etwa H_2S, KHS, PbS, sich eher als Maass bieten, verringert natürlich nicht die allgemeine Bedeutung dieses, bekanntlich zuerst von Frankland (und Kolbe) bestimmter formulirten Gesetzes der Oxyde als (anstatt der meistens ganz fehlenden oder doch unzureichenden und deshalb viel leichter irreleitenden Wasserstoffverbindungen) maassgebende Typen für die Verbindungswerthe der Grundstoffe, so wie es andererseits den augenscheinlich äusserst nahen Zusammenhang dieses Gesetzes mit den elektrochemischen Eigenschaften der Materie (vergl. z. B. Jod und Jodosum $\overset{I}{J}$ und $\overset{III}{J}$ nach den Ergebnissen der schönen Untersuchungen V. Meyer's, Chlor, Chlorosum, Chloricum und Hyperchloricum, Manganosum und Hypermanganicum u. s. w.) besonders deutlich hervortreten lässt. Die Anerkennung, wenigstens der Hauptsache nach, dass es in nächster Uebereinstimmung mit dem Lehrgebäude der alten Chemie sich so mit der Atomigkeit verhält, ist allerdings schon lange genug immer allgemeiner geworden, indem nicht nur, wie eigentlich nie zweifelhaft gewesen ist, neben Ferrosum auch Ferricum, sondern ebenso wohl neben dem zweiwerthigen Schwefel auch ein vier- und ein sechswerthiger, neben dem dreiwerthigen Stickstoff auch ein fünfwerthiger, oder, wie es ja heissen sollte, neben Sulfur auch Sulfurosum und Sulfuricum, neben Nitrosum auch Nitricum jetzt fast allgemein ohne Bedenken beim Aufstellen der Constitutionsformeln in Anwendung gebracht werden.

Mit der Ammoniumtheorie endlich, welche beide der

erwähnten Gesetze in sich trägt, ist es auch überhaupt ebenso. Bei der unabsehbaren Fülle von neuentdeckten Salzbasen hat sich das Ammoniumradical nicht vermeiden lassen können.

Es kann also allerdings jetzt viel weniger Gewicht, als vormals der Fall sein konnte, darauf liegen, dass die aromatischen Diazosalze in so ungewöhnlich augenfälliger Weise diese allgemeinen Gesetze zum Vorschein bringen.

In jedem Falle steht doch immer noch so viel fest, dass ein jeder, welcher jetzt mit Bamberger und Hantzsch dem Griess'schen Benzoldiazochloride die Formel $\begin{matrix} C_6H_5N.Cl \\ \| \\ N \end{matrix}$ zuerkennt, damit auch den schon von Berzelius und den mit ihm Gleichdenkenden seiner Zeit erkannten, später aber von seinen Gegnern entschieden geläugneten Gesetzen, des elektrochemischen Gegensatzes, der wechselnden Sättigungscapacität der Grundstoffe, des Kalium vertretenden Ammoniumradicales, zu gleicher Zeit seine Anerkennung zollt.

Mag mir dann dieser Verhältnisse halber entschuldigt werden, dass ich, obgleich selbst nicht Diazochemiker, mich dennoch mit der besonderen Chemie der Diazokörper beschäftigt habe.[1])

Lund, im August 1895.

---

[1]) Die Fachgenossen, welche die geschichtliche Entwicklung chemischer Fragen mit Interesse verfolgen, werden die obigen Erörterungen von Carl Wilh. Blomstrand mit Freude begrüssen. Denn es ist ebenso gerecht, wie nothwendig, dass gerade jetzt der Mann zu Wort komme, der an der Beantwortung der Frage nach der Constitution der Diazokörper so wesentlichen Antheil gehabt hat. E. v. Meyer.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXII. Ortho-ana-, Ortho-para- und Meta-ana-Dinitrochinolin;

von

Ad. Claus und G. Hartmann.[1])

Während sich theoretisch von Dinitroderivaten des Chinolins, welche beide Nitrogruppen an den stickstofffreien Ring gebunden enthalten, nicht weniger als sechs ableiten, finden sich in unserer Literatur bis jetzt im Ganzen nur drei Dinitrochinoline verzeichnet, und von diesen ist wiederum nur das Eine, synthetisch aus dem o-p-Dinitroanilin von La Coste[2]) zuerst dargestellte, in Betreff der speciellen Ortsbeziehungen der beiden Nitrogruppen vollständig definirt, für die zwei anderen Dinitrochinoline, welche bekanntlich nach Claus und Kramer[3]) durch directes Nitriren des Chinolins erhalten werden, haben die Entdecker durch den Nachweis, dass bei der Oxydation beider in glatter Reaction Pyridindicarbonsäure gebildet wird, zunächst festgestellt, dass auch in keiner dieser Verbindungen eine pyridinseitig gebundene Nitrogruppe vorhanden ist; ausserdem endlich ist noch für dasjenige Dinitrochinolin, welches durch den Schmelzp. 182° charakterisirt und mit der empirischen Bezeichnung „α" belegt ist, constatirt, dass es aus dem o-Nitrochinolin durch Weiternitriren entsteht und dass also einer der in ihm enthaltenen Nitroreste die Orthostellung einnimmt (a. a. O. S. 1247).

Die von Kramer seiner Zeit angestellten, vorläufigen Versuche, in entsprechender Weise auch das ana-Nitrochinolin zu einer Dinitroverbindung weiter zu nitriren, hatten zu keinem positiven Resultat geführt: es war die ana-Nitroverbindung unverändert (a. a. O. S. 1249) wieder erhalten worden. Als wir die diesbezügliche Untersuchung, deren Wiederholung übrigens schon damals vorbehalten war, wieder aufnahmen, fanden wir, dass es doch gelingt, auch in das ana-Nitrochinolin noch eine zweite Nitrogruppe einzuführen, wenn man nur ein

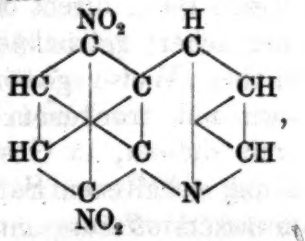
---

[1]) Gabriel Hartmann, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1895.
[2]) Ber. 15, 561. [3]) Das. 18, 1243 ff.

genügend starkes Nitrirungsmittel[1]) anwendet. — Das entstehende Dinitroprodukt repräsentirt jedoch nicht, wie wir von vornherein eigentlich erwartet hatten, das zweite, mit „β" bezeichnete Dinitrochinolin, sondern ist unverkennbar die nämliche, bei 182° schmelzende Verbindung, welche auch aus dem o-Nitrochinolin beim Weiternitriren erhalten wird.

Ist damit nun auch für diese sogenannte α-Dinitroverbindung des Chinolins die Constitution als

o-ana-Dinitrochinolin:



wohl so gut wie einwandsfrei festgestellt, so haben wir doch noch eine Reihe von Derivaten und Umsetzungsreactionen dieser Verbindung studirt, nicht allein zur näheren Definirung derselben, sondern speciell in der Absicht, noch weitere Belege für die Richtigkeit der abgeleiteten Constitutionsformel zu gewinnen.

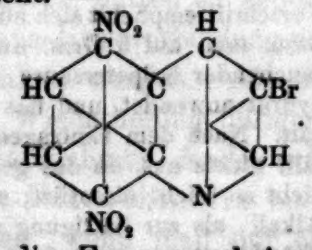
Was zunächst die Reduction der Nitrogruppen im α-Dinitrochinolin anbetrifft, so ist die vollständige Reduction zu der entsprechenden o-ana-Diamidoverbindung mittelst Zinnchlorür und Salzsäure bereits von Claus und Kramer ausgeführt und a. a. O. beschrieben worden; die dort gemachten Angaben können wir im Wesentlichen nur bestätigen und unsererseits hinzufügen, dass wir auch durch Anwendung der sonst oft so vortheilhaften Methode der Eisenpulver-Reduction[2])

[1]) Am sichersten gelingt die Weiternitrirung — und die gleiche Vorschrift empfiehlt sich auch für die Nitrirung des o-Nitrochinolins — wenn man auf 3 Grm. ana-Nitrochinolin ein Gemisch von 50 Grm. rauchender Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) mit 50 Grm. Schwefelsäurehydrat anwendet, und das Ganze etwa 3—4 Stnnden lang im Sieden erhält. Nach dem Eintragen der erhaltenen Reactionsmasse in Eiswasser fällt nichts aus, da das gebildete schwefelsaure Salz des Dinitrochinolins nicht so leicht dissociirt; erst wenn durch vorsichtigen Zusatz von so viel Alkali, als zur Sättigung aller Schwefelsäure nöthig ist, die stark saure Flüssigkeit nur noch freie Salpetersäure enthält, dann scheidet sich aus dieser durch Dissociation des wenig beständigen salpetersauren Salzes das Dinitroprodukt in weissen krystallinischen Flocken ab. — Bei unvorsichtigem Neutralisiren mit Alkali tritt gar leicht Verharzung ein.

[2]) Claus u. Schnell, dies. Journ. [2] 53, 113.

keine nennenswerth günstigere Ausbeute an diesem, namentlich gerade im freien Zustand ausserordentlich unbeständigen, d. h. zur Farbstoffbildung neigenden Diamin erzielen konnten. — Da es nur darum zu thun war, durch Einführung von Brom an die Stelle der Amidogruppen über die Diazoverbindung zu dem entsprechenden Dibromchinolin zu kommen und auf diesem Wege eine weitere Ortsbestimmung zu gewinnen, so stellten wir, unter möglichster Vermeidung einer jeden Isolirung der freien Base, direct das Bromwasserstoffsalz dar, indem der aus der scharf getrockneten Eisen-Reductionsmasse in der gewöhnlichen Weise gewonnene Aetherauszug nach dem Entwässern mit trockenem Bromwasserstoffgas behandelt wurde. Die mit diesem, in Gestalt einer orangeroth gefärbten Ausscheidung erhaltenen Salz hergestellte Lösung in concentrirter Bromwasserstoffsäure musste a priori als ein ganz besonders geeignetes Material für den gedachten Zweck erscheinen, um das aus ihr derivirende Diazobromid durch Umkochen mit Kupferbromür in das entsprechende Dibromchinolin überzuführen; allein dazu ist zu bemerken, dass gerade in Bromwasserstoffsäurelösung die Diazotirung dieser o-ana-Diamidoverbindung nach unseren Erfahrungen nicht eben günstig zu verlaufen scheint; wenn daher der Diazotirungsprocess trotz aller möglicher Vorsicht und Sorgfalt immer nur unter steter Entwicklung von Salpetrigsäuregas [1]) und unter bedeutender Verharzung zu vollziehen war, so gelang es uns doch immerhin, aus dem mit Kupferbromür dargestellten Umsetzungsprodukt bei der Destillation mit Wasserdampf so viel reines Dibromchinolin zu gewinnen, um dasselbe mit vollster Sicherheit als die bei 127°—128° schmelzende o-ana-Dibromverbindung identificiren zu können. Und damit ist ein weiterer definitiver Beweis für die angegebene Constitution des sogenannten α-Dinitrochinolins erbracht. —

o-ana-Dinitro-β-Bromchinolin:



Von besonderem Interesse musste die Frage erscheinen, ob die Bromirung mit den Dinitrochinolinen noch in der

[1]) Offenbar würde in diesem Fall die Diazotirung in Lösung von Schwefelsäurehydrat bei niedriger Temperatur mit Vortheil anzuwenden sein. Cl.

üblichen Weise nach dem Claus-Collischon'schen Verfahren zu erreichen ist, und ob sie für die β-Stellung erfolgt.

Das bromwasserstoffsaure Salz,

$$o\text{-}NO_2\text{-}ana\text{-}NO_2.C_9H_5N.HBr,$$

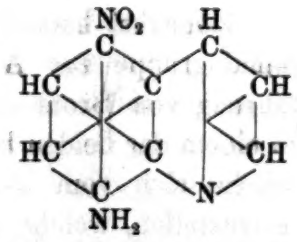
erhält man am besten, wenn man die Suspension des Dinitrochinolins in Chloroform mit Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung behandelt. Das in Form schön gelb gefärbter Kryställchen erhaltene Salz schmilzt bei 230° und nimmt leicht 2 Atome Brom unter Bildung des Bibromides auf. Und dieses Additionsprodukt zersetzt sich, wenn es einige Stunden im Rohr über 150° erhitzt wird, in ganz normaler Weise, indem in guter Ausbeute die bezeichnete β-Bromverbindung des o-ana-Dinitrochinolins gebildet wird.

In der üblichen Weise durch fractionirtes Fällen der Auflösungen in concentrirten Säuren rein dargestellt, bildet diese Verbindung farblose, kleine Krystallnädelchen, die in Alkohol schwer, in Wasser, auch in heissem, kaum löslich sind. Sie schmelzen bei 152° und scheinen nicht ohne Zersetzung sublimirbar zu sein. Eine Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_9H_4N_3O_4Br$:	Gefunden:
Br	26,8	26,54 %.

---

o-Amido-ana-nitrochinolin:



Genau wie die früheren Versuche von Claus und Kramer, ein Produkt der partiellen Reduction zu isoliren, waren auch alle unsere zahlreichen Bemühungen, dieses Ziel zu erreichen, resultatlos, bis wir endlich das folgende Verfahren zur Anwendung brachten, das das gewünschte Produkt in genügender Ausbeute verhältnissmässig leicht zu erhalten gestattet. — Zu 10 Grm. Dinitrochinolin, welche am Rückflusskühler mit 250 Grm. Alkohol zum Sieden erhitzt werden, werden 50 Ccm. concentrirtes Schwefelammonium tropfenweise zugegeben. Nachdem alles Schwefelammonium zugetropft ist, wird die nunmehr tiefbraun gefärbte Reductionsmasse noch eine Stunde weiter im wallenden Kochen erhalten und dann heiss filtrirt. — Ein guter Theil der entstandenen Verbindung krystallisirt dann unter

prachtvollem Farbenspiel aus, während der Rest aus der Mutterlauge durch Zusatz von Wasser, resp. durch Eindampfen gewonnen wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol werden auch diese Produkte in die hochrothen, glänzenden, säulenförmigen Krystalle der reinen Substanz übergeführt, welche bei 184° schmilzt und eine verhältnissmässig schwache Base ist. — Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung von Amidonitrochinolin, denn:

	Berechnet für $C_9H_5.NO_2.NH_2.N$:	Gefunden:
N	22,22	22,68 %.

Da aber dieser Befund ebenso gut auch auf ein Nitroazo-chinolin passt, dessen Annahme bei der charakteristischen rothen Farbe immerhin nicht ohne Weiteres ausgeschlossen ist, so wurde zunächst zur Entscheidung dieser Frage eine Molekulargrössenbestimmung nach der Methode von Raoult vorgenommen, die unter Anwendung von Naphtalin als Lösungsmittel in schlagender Weise die einfache Molekulargrösse der Amidonitroverbindung ergeben hat.

	Berechnet für $C_9H_7N_3$:	Gefunden:
Mol.	189	188,6.

Zunächst handelte es sich nun darum, die Diazotirung der Amidogruppe zur Ausführung zu bringen, um durch Einführung von Brom an Stelle der diazotirten Stickstoffbindung zu einem der beiden bekannten Nitrobromchinoline zu gelangen, welche sich vom o-ana-Dinitrochinolin ableiten, und damit festzustellen, welche der beiden Nitrogruppen bei der partiellen Reduction in Reaction getreten und also in die Amidogruppe übergegangen ist. — Musste schon von vornherein nach den bei der Diazotirung des entsprechenden Diamidochinolins gemachten Erfahrungen die Vollziehung der Reaction in Bromwasserstofflösung von zweifelhafter Opportunität erscheinen, so fand dieser Verdacht in einem vorläufigen Versuch durch die trotz aller Vorsicht sofort erfolgende lebhafte Entwicklung von Salpetrigsäuregas seine volle Bestätigung. — Es wurde daher in concentrirter Schwefelsäure, d. h. so gearbeitet, dass 5 Grm. des α-Nitroamidochinolins mit 15 Grm. Schwefelsäurehydrat zur vollkommenen Lösung verrieben und unter Zugabe kleiner Eisstückchen mit der berechneten Menge fein gepul-

verten Natriumnitrits zur Umsetzung gebracht werden. Allerdings liess sich auch unter diesen Umständen die Entwicklung von Salpetrigsäuregas nicht ganz vermeiden, immerhin aber war die Diazotirung in der Hauptsache geglückt, denn bei der Umsetzung der Reactionsflüssigkeit mit Kupferbromür bildete sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein Produkt, welches nach dem Abscheiden durch Alkali und nach dem nöthigen Reinigen zuletzt durch Sublimation farblose, zu Büscheln oder Wärzchen vereinigte Nadeln gewinnen lässt, deren Analyse die Zusammensetzung eines Bromnitrochinolins ergiebt und deren Verhalten, vor Allem deren Schmelzpunkt 137° direct das von Claus und Howitz[1]) dargestellte und beschriebene o-Brom-ana-nitrochinolin constatirt. Damit ist denn nachgewiesen, dass die partielle Reduction unseres α-Dinitrochinolins sich auf die orthoständige Nitrogruppe erstreckt hat; und zugleich ist auch wieder andererseits mit der Idenficirung dieses gebromten Derivates als o-Brom-ana-nitroverbindung ein weiterer Beleg für die Structur des o-ana-Dinitrochinolins gewonnen.

Mit diesem Befund, dass die Nitrogruppe in unserem Amidonitrochinolin nicht die orthoständige ist, steht von den Eigenschaften dieser Verbindung ihre Fähigkeit, sich mit Jodmethyl leicht zum Additionsprodukt zu vereinigen, in nicht zu übersehender vorzüglicher Uebereinstimmung. Man erhält das

Jodmethylat, $o\text{-}NH_2\text{-}ana\text{-}NO_2.C_9H_5N\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}$, schon

durch Erhitzen der Componenten auf 90° im geschlossenen Rohr in Gestalt eines dunkelroth bis braun gefärbten Salzes, das, in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich, bisher nicht in deutlich ausgebildete Krystalle übergeführt werden konnte. Beim Erhitzen im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen schmilzt es unter Zersetzung gegen 170°. — Die Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_2.CH_3J$:	Gefunden:
J	38,3	37,9 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 153.

Das isomere ana-Amido-o-nitrochinolin, welches von mir und Hülsenbeck aus dem ana-Amidochinolin durch Nitriren direct dargestellt worden ist, — es schmilzt gegen 180°, — lässt sich unter keinen Umständen mit Jodmethyl addiren, ist als o-Nitroderivat nicht fähig, durch directe Addition Alkylate zu bilden. — Mit der Darstellung unserer o-Amido-ana-nitroverbindung auf dem gleichen Weg durch Weiternitriren des o-Amidochinolins ist Herr Bannert gegenwärtig in meinem Laboratorium noch beschäftigt. Behufs der späteren Vergleichung seien hier noch folgende Verbindungen erwähnt.

Das Chloroplatinat,

$$(o\text{-}NH_2\text{-}ana\text{-}NO_2 . C_9H_5N . HCl)_2 . PtCl_4,$$

haben wir erhalten durch Zusatz von Platinchlorid zur heissen Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure; beim Erkalten scheidet es sich dann in Gestalt eines schweren, krystallinischen, braunrothen Niederschlages aus. Es dissociirt sofort beim Zusammenkommen mit Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 246°. Die Analyse der bei 120° getrockneten Verbindung liess finden:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,6	24,5 %.

---

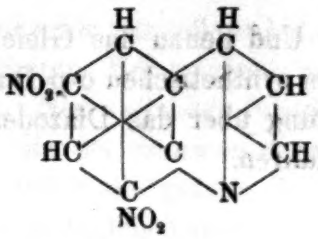
o-Acetamido-ana-nitrochinolin,

$$o\text{-}(CH_3 . CO . NH)\text{-}ana\text{-}NO_2 . C_9H_5N.$$

Man erhält diese Verbindung, wenn man die Amidoverbindung mit einer Mischung aus dem doppelten Gewicht Eisessig und dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid etwa $1^1/_2$—2 Stunden am Rückflusskühler kocht und dann nach dem Erkalten die Reactionsmasse auf Eis giesst. Die durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigte Substanz liefert bei der Sublimation schöne durchsichtige, hellgelbe Nadeln, welche bei 220° schmelzen und in kochendem Wasser wie auch in heissem Alkohol im Ganzen schwer löslich sind. — Bei der Analyse wurde gefunden:

	Berechnet für $C_{11}H_9N_3O_3$:	Gefunden:
C	57,15	57,27 %
H	3,89	3,78 „.

---

o-p-Dinitrochinolin: 

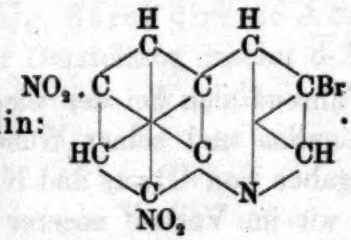
Während sich bei der wiederholten Darstellung des β-Dinitrochinolins und seiner früher beschriebenen Derivate alle die Angaben von Claus und Kramer[1]) durch uns bestätigten, fanden wir im Verlauf unserer Untersuchungen nur in Betreff des Schmelzpunktes des β-Dinitrochinolins eine Abweichung: nämlich die, dass er nicht, wie früher angegeben, bei 133°—134°, sondern bei 144° liegt. Da wir andererseits ziemlich gleichzeitig bei dem Studium des synthetisch aus dem 2—4 Dinitroanilin dargestellten o-p-Dinitrochinolins constatirten, dass auch der für diese Verbindung angegebene Schmelzpunkt nicht richtig, vielmehr mit 149° von La Coste[2]) um 5° zu hoch angegeben ist, und demnach mit dem von uns für die sogen. β-Dinitroverbindung festgestellten Schmelzpunkt zusammenfällt, so legte sich die Vermuthung nahe, dass die letztere überhaupt nichts anderes als ebenfalls das o-p-Dinitroderivat des Chinolins sein möchte. — Die im Folgenden kurz zusammengestellten Untersuchungen haben die Richtigkeit dieser Vermuthung nachgewiesen.

Zunächst sei erwähnt, dass der erste von uns zur Ortsbestimmung des β-Dinitrochinolins eingeschlagene Weg: durch Diazotiren des β-Diamidoderivates und Einführen von Brom an Stelle der Diazogruppen zu dem entsprechenden Dibromchinolin zu gelangen, nicht zum Ziele führte. Es ist uns nicht gelungen und scheint nach unseren Erfahrungen überhaupt nicht zu gelingen, die betreffende Diazoverbindung darzustellen, und auch als wir, auf eine Isolirung derselben verzichtend, den Versuch so einrichteten, dass zugleich mit der Entstehung der Diazogruppen auch sofort die weitere Umsetzung derselben gegen Brom eintreten konnte resp. musste, erhielten wir Nichts als braune Farbstoffe, wie sie sich erfahrungsgemäss beim Diazotiren von m-Diamidoverbindungen mit Vorliebe

[1]) Ber. 18, 1248. [2]) Das. 15, 561.

bilden. Und genau das Gleiche erfolgte bei dem Versuch, die aus dem synthetischen o-p-Dinitrochinolin gewonnene Diamidoverbindung über das Diazoderivat in das o-p-Dibromchinolin überzuführen.

β-Brom-o-p-dinitrochinolin:

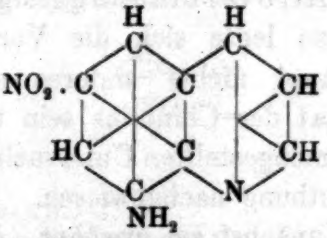


Diese Verbindung wurde aus Präparaten von beiderlei Herkunft genau in der oben (S. 200) für die o-ana-Isomere beschriebenen Weise hergestellt: In beiden Fällen kleine, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 120°, in Alkohol ziemlich schwer, in Wasser fast gar nicht löslich und, wie es scheint, nicht unzersetzt sublimirbar.

	Berechnet für $C_9H_4BrN_3O_4$:	Gefunden:
Br	26,8	26,62 %.

---

o-Amido-p-nitrochinolin:



Auch die Gewinnung dieser Verbindung wurde mit je einem Päparat der zwei verschiedenen Darstellungsarten ausgeführt und zwar ebenfalls nach der schon oben beschriebenen Methode (S. 201), in die wallend siedende verdünnte alkoholische Lösung der Dinitroverbindung die entsprechende Menge einer concentrirten Schwefelammoniumlösung eintropfen zu lassen.

Die gereinigte Verbindung zeigt in beiden Präparaten, wie sie den zwei verschiedenen Provenienzen correspondiren, absolut die gleichen Eigenschaften: schöne hochrothe Nadeln oder Säulen von hohem Glanz mit dem Schmelzp. 194°, wenig in heissem Wasser, reichlicher in heissem Alkohol löslich und aus letzterem namentlich schön krystallisirend.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_2$:	Gefunden:
N	22,3	22,7 %.

Die Diazotirung dieses Produktes der partiellen Reduction haben wir in Gemässheit der früheren Erfahrungen nur in Schwefelsäurehydrat vorgenommen. Sie vollzieht sich unverkennbar bedeutend schwieriger, wie die der isomeren o-Amido-ana-Nitroverbindung. Allein wenn selbst die grösste Vorsicht eine sogar immer ziemlich kräftige Salpetrigsäureentwicklung auch nicht vermeiden lässt, so ist es uns doch mit den Präparaten beiderlei Herkunft in genügender Weise gelungen, die gewünschte Reaction, Umtausch der Amidogruppe gegen Brom, zu realisiren. Das in bekannter Weise aus der Umsetzungsmasse isolirte und gereinigte Produkt ergab sich wieder in beiden Fällen als zweifellos dieselbe Substanz: Farblose Blättchen von ausgezeichnetem Perlmutterglanz mit dem Schmelzp. 164°. — Beweist des Weiteren die folgende Brombestimmung die Zusammesetzung eines Bromnitrochinolins:

	Berechnet für $C_9H_5BrN_2O_2$:	Gefunden:
Br	31,6	31,33 % ,

so ergiebt ein Vergleich mit dem von Claus und Reinhard[1]) dargestellten p-Brom-o-nitrochinolin — bei 170° schmelzende Nadeln — die unzweifelhafte Nichtidentität dieser Verbindung mit unserem Bromnitrochinolin. — Kann danach schon das Letztere nicht wohl etwas anderes sein, als die o-Brom-p-nitro-Isomere, so ist dieses heute direkt auch experimentell nachgewiesen, insofern Herr Lehrer Roettele jüngst in meinem Laboratorium das o-Brom-p-nitrochinolin synthetisch aus 2-Brom-4-nitro-anilin dargestellt und durchaus mit unserem oben beschriebenen Produkt übereinstimmend gefunden hat.

Ist damit also auch der experimentelle Nachweis erbracht, dass auch für das o-p-Dinitrochinolin die partielle Reduction durch Schwefelammonium sich auf die orthoständige Nitrogruppe erstreckt, so kennzeichnet sich unser Präparat auch dadurch als die o-Amido-p-nitroverbindung, dass es sich mit Jodmethyl vereinigt.

Das Jodmethylat: $o\text{-}NH_2\text{-}p\text{-}NO_2\text{-}C_9H_5N\langle^{J}_{CH_3}$, entsteht zwar nicht so leicht, wie die entsprechende o-Amido-ana-Nitro-

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 528.

verbindung, doch tritt die Addition beim Erhitzen der beiden Componenten auf 130° im geschlossenen Rohr glatt ein: ein Verhalten, welches das Vorhandensein eines o-Nitroderivates des Chinolins ausschliesst, wenigstens noch für kein solches hat constatirt werden können. — Die schönen hochrothen, glänzenden Nadeln und Säulen des Jodmethylates werden allmählich braun, sie schmelzen bei 176°, sind in kaltem Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
J	38,23	37,98 %.

Das Chloroplatinat:

$$(o\text{-}NH_2\text{-}p\text{-}NO_2\text{-}C_9H_5N\,.\,HCl)_2\,.\,PtCl_4,$$

scheidet sich aus der heiss mit Platinchlorid versetzten, stark salzsauren alkoholischen Lösung der Base beim Erkalten in Gestalt glänzender, dunkelrother Krystalle ab, die bei 180° Zersetzung erleiden. Wie alle Salze des o-Amido-p-nitrochinolins sich ausserordentlich unbeständig zeigen, so dissociirt auch dieses schon bei Berührung mit verdünnten wässrigen Säuren.

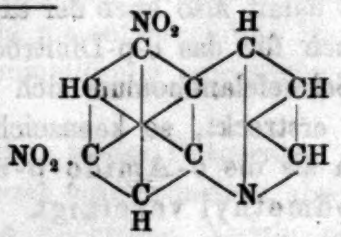
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,6	24,46 %—24,53 %.

Das o-Acetamido-p-nitrochinolin:

$$o\text{-}(CH_3\,.\,CO\,.\,NH)\text{-}p\text{-}NO_2\text{-}C_9H_5N,$$

erhält man leicht auf demselben Weg, der oben (S. 204) für das isomere ana-Nitro-o-acetamid beschrieben ist. Die Verbindung ist in Wasser und in Alkohol nicht sehr löslich und liefert besonders durch langsame Sublimation schöne hellgelbe, glänzende Krystallnadeln, die bei 224° schmelzen.

m-ana-Dinitrochinolin:



Die Darstellung dieser Verbindung hatte für uns namentlich im Anfang der vorstehend beschriebenen Untersuchungen Interesse, solange noch nicht das sogenannte β-Dinitrochinolin als die o-p-Dinitroverbindung definirt war und also

noch die Möglichkeit seiner Identität mit der m-ana-Verbindung vorlag.

Betreffs der Gewinnung des 3-5-Dinitroanilins und seiner Ueberführung in das entsprechende Chinolin sei auf die Dissertation Hartmann's (S. 15 ff.) verwiesen.

Das m-ana-Dinitrochinolin haben wir nur von gelblichweisser Farbe erhalten können; es ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht auf, es sublimirt unzersetzt und zwar in hellgelben, glasglänzenden Nadeln, die bei 179° schmelzen.

	Berechnet für $C_9H_5N_3O_4$:	Gefunden:
C	49,61	49,33 %
H	1,95	2,28 „
N	19,18	19,25 „.

Das salzsaure Salz ist, wie die meisten einfachen Salze der Dinitrochinoline, wenig beständig und nur aus stark sauren Lösungen zu erhalten; es bildet dann farblose Kryställchen, die gegen 86° schmelzen. — Eine Salzsäurebestimmung des getrockneten Salzes liess nur 12,47% finden gegenüber der Berechnung: 13,84% Cl.

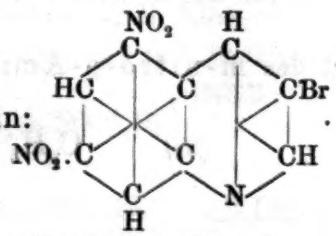
Das Chloroplatinat:

$$(m\text{-}NO_2\text{-}ana\text{-}NO_2\text{-}C_9H_5N.HCl)_2.PtCl_4,$$

erhält man am besten aus der Lösung der Base in wenig Alkohol durch Zusatz von concentrirter Salzsäure und Platinchlorid; es bildet kaum gelb gefärbte glänzende Krystallnädelchen, die krystallwasserfrei sind und beim Zusammenkommen mit Wasser oder Alkohol dissociiren.

	Berechnet für $(C_9H_5N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	23,19	23,23 %.

β-Brom-m-ana-dinitrochinolin:



Die Verbindung entsteht nach der Methode Claus-Collischonn aus dem Hydrobromat-Dibromid, das in der gewöhnlichen Weise dargestellt wird, durch etwa 3stündiges

Erhitzen im Rohr auf 180° in befriedigender Ausbeute. — Nach dem Reinigen bildet die Verbindung beim Krystallisiren aus Alkohol kleine, farblose Nädelchen, die bei 161° schmelzen und unzersetzt sublimirbar sind.

	Berechnet für $C_9H_5N_3O_4Br$:	Gefunden:
Br	26,75	26,32 %.

Die Reductionsversuche mit dem m-ana-Dinitrochinolin sind noch nicht zum Abschluss gekommen; sie werden fortgesetzt.

Freiburg i/B., Februar 1896.

Ueber Derivate des m-nitro-o-Amidobenzamids und m-nitro-o-Amidobenzhydrazids;

von

K. Kratz.

Einleitung.

Benzazimid, welches von Finger durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzamid[1]) und o-Amidobenzhydrazid[2]) erhalten wurde, ist von demselben als eine gemischte innere Diazoamidoverbindung erkannt worden, welche die Diazogruppe am aromatischen Theile gebunden enthält. Der gleiche Körper ist später von Zacharias[3]) auf einem anderen Wege dargestellt worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Finger habe ich das Verhalten des m-nitro-o-Amidobenzamids

$$C_6H_3\begin{cases}CONH_2 & (1)\\ NH_2 & (2)\\ NO_2 & (5)\end{cases}$$

und des m-nitro-o-Amidobenzhydrazids

$$C_6H_3\begin{cases}CONHNH_2 & (1)\\ NH_2 & (2)\\ NO_2 & (5)\end{cases}$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 431 (1888) Finger, Habilitationsschrift, Giessen (1894).

[2]) Finger, a. a. O.

[3]) Dies. Journ. [2] **43**, 432 (1891).

gegen salpetrige Säure, sowie Condensationsprodukte des m-nitro-o-Amidobenzhydrazids untersucht.

m-nitro-o-Amidobenzamid lässt sich durch salpetrige Säure leicht in m-nitro-Benzazimid $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONH\\|\\N{=}N\end{matrix}$ überführen, während beim m-nitro-o-Amidobenzhydrazid ein gleichmässiger Reactionsverlauf nicht zu erzielen war.

Das aus m-nitro-o-Amidobenzamid erhaltene m-nitro-Benzazimid entspricht in allen Eigenschaften dem von Finger dargestellten Benzazimid, zeigt jedoch durch die Anwesenheit der Nitrogruppe stärker saure Eigenschaften.

Der Beweis für die Constitution des m-nitro-Benzazimids, sowie seiner Alkylderivate wurde in der von Finger beim Benzazimid ausgeführten Weise erbracht. Die folgenden Formeln geben Auskunft über die bei den vorgenommenen Spaltungen verlaufenden Vorgänge:

1. $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONR'\\|\\N{=}N\end{matrix} + HCl + H_2O = NO_2C_6H_3\begin{matrix}COOH\\Cl\end{matrix} + N_2 + NH_2R'.$ [1])

2. $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONR'\\|\\N{=}N\end{matrix} + 2H_2O + (H_2SO_4) = NO_2C_6H_3\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + N_2 + NH_2R'.$ [2])

3. $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONR'\\|\\N{=}N\end{matrix} + 2H_2O + (KOH) = NO_2C_6H_3\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix} + N_2 + HOR'.$ [3])

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Alkylderivate des m-nitro-Benzazimids wurden auf dem von Finger[4]) angegebenen Wege erhalten, einerseits durch Einwirkung salpetriger Säure auf m-nitro-o-Amidobenzalkylamide, andererseits aus der Natriumverbindung des m-nitro-Benzazimids mit Jodalkylen. Die alkylirten m-nitro-o-Amidobenzamide wurden durch Einwirkung der entsprechenden Amine auf Nitroisatosäure[5]) dargestellt:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CO\\|\\NCOOH\end{matrix} + NH_2R' = CO_2 + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHR'\\NH_2\end{matrix}.$$

---

[1]) Ann. Chem. 222, 195. [2]) Das. 195, 11. [3]) Das. S. 21.

[4]) Finger, Habilitationsschrift, Giessen (1894).

[5]) Vergl. Kolbe's letzte nach seinem Tode erschienene Arbeit: „Beiträge zur Ermittlung der chemischen Constitution des Isatins", dies. Journ. [2] 30, 478 (1884).

Es sind in Folgendem behandelt: m-nitro-Benzazimid, m-nitro-o-Amidobenzmethylamid und m-nitro-Methylbenzazimid, m-nitro-o-Amidobenzäthylamid und m-nitro-Aethylbenzazimid, m-nitro-o-Amidobenzäthylenamid und m-nitro-Aethylenbenzazimid, m-nitro-o-Amidobenzphenylamid und m-nitro-Phenylbenzazimid.

Das m-nitro-o-Amidobenzhydrazid entsteht nach der Gleichung:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CO\\|\\NCOOH\end{matrix} + NH_2NH_2 = CO_2 + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\\|\\NH_2\end{matrix}.$$

Es wurde das Verhalten des sehr reactionsfähigen Körpers gegen Benzaldehyd, wasserfreie Ameisensäure und salpetrige Säure studirt.

Benzaldehyd tritt seinerseits mit 2 Mol. unter Wasseraustritt mit 1 Mol. des Hydrazids in Reaction. Der Umsetzung entspricht die folgende Formel:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5CHO = 2H_2O + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHN{=}CHC_6H_5\\|\\N{=}CHC_6H_5\end{matrix}.$$

Wasserfreie Ameisensäure bildet mit dem Hydrazid im Derivat des Chinazolins[1]), welches eine Nitrogruppe ein aromatischen Kerne und eine Amidgruppe an Stickstoff gebunden enthält:

1. $$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + 2HCOOH = 2H_2O + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNHCHO\\|\\NHCHO\end{matrix};$$

2. $$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNHCHO\\|\\NHCHO\end{matrix} = H_2O + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CON{-}NHCHO\\|\\N{=}CH\end{matrix}.$$

Das Endprodukt wäre als Formylanhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazid zu bezeichnen.

Durch Abspaltung der Formylgruppe erhält man die Amidobase.

Salpetrige Säure wirkt auf das Hydrazid, je nach den Reactionsbedingungen, in verschiedener Weise zersetzend, ein (s. experiment. Theil).

---

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 141 (1887).

Zum Schlusse erwähne ich die vergeblichen Versuche, durch Reduction des m-nitro-o-Amidobenzamids einen Körper der Formel: $NH_2C_6H_3\overset{CONH_2}{\underset{NH_2}{}}$ zu erhalten.

Experimenteller Theil.

m-nitro-Benzazimid: $NO_2C_6H_3\overset{CON-H}{\underset{N=N}{}}$.

m-nitro-o-Amidobenzamid wird in mässig verdünnter Essigsäure unter Erwärmen gelöst, und die Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung wieder erkalten lassen. Unter Kühlen und unter Ausschwenken des Reactionsgefässes lässt man alsdann eine Lösung von Kaliumnitrit zufliessen. Nach kurzer Zeit scheiden sich braun gefärbte Kryställchen ab, welche nach dem Absaugen und Auswaschen, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle, völlig analysenrein erhalten werden. Ein grosser Säureüberschuss ist bei der Darstellung zu vermeiden, da sonst ein Theil des m-nitro-Benzazimids gelöst bleibt; dasselbe kann dann durch Zusatz von Ammoniumcarbonat gefällt werden.

Das erhaltene Produkt stellt gelbliche, silberglänzende Blättchen dar, welche dem quadratischen System angehören.

m-nitro-Benzazimid löst sich schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, einigermassen in heissem Wasser, leicht in warmem Alkohol, Chloroform und in Eisessig. Es ist in Aether schwer, in Benzol unlöslich. Von Ammoniak, sowie Kali- und Natronlauge wird es leicht aufgenommen; Zusatz von Mineralsäuren, sowie Essigsäure scheiden es wieder aus.

Gegen blaues Lackmuspapier zeigt das Azimid schwachsaure Reaction, auf dem Platinblech über freier Flamme erhitzt, verpufft es unter Abgabe eines bräunlichen Rauches.

Im Roth'schen Schmelzpunktapparat beginnt es bei 178° sich zu bräunen und schmilzt bei 185° nnter völliger Zersetzung.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0,109 Grm. gaben 0,0225 Grm. H_2O und 0,1746 Grm. CO_2, entsprechend 2,29% H und 43,68% C.

2. 0,1164 Grm. gaben 29,2 Ccm. feuchten N bei 11° u. 753,7 Mm. Bar., entsprechend 29,59 % N.

3. 0,1044 Grm. gaben 26,0 Ccm. feuchten N bei 10° u. 749,8 Mm. Bar., entsprechend 29,31 % N.

	Berechnet für $C_7H_4N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	43,70	43,68 %	—	—
H	2,08	2,29 „	—	—
N	29,23	—	29,59	29,31 %.

Eine nach Beckmann ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung durch die Siedepunktserhöhung des Alkohols ergab folgenden Werth:

Berechnet für $C_7H_4N_4O_3$:	Gefunden:
192	196.

$$M = \frac{11,5 \cdot 1,37}{0,08} = 196.$$

Molekul. Siedepunktserhöhung für 100,0 Alkohol nach Beckmann = 11,5,
Procentgehalt = 1,37,
Siedepunktserhöhung = 0,08.

Das Verhalten des m-nitro-Benzazimids gegen Säuren und Alkalien wird weiter unten[1]), bei Besprechung der gleichen Reactionen der Alkylderivate desselben, beschrieben werden.

m-nitro-Benzazimidnatrium: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONNa\\ |\\ N{=}N\end{matrix}$.

Das m-nitro-Benzazimid bildet ein Natriumsalz. Da sich die Lösungen desselben beim Eindampfen zersetzen, so wurde zur Darstellung desselben der folgende Weg eingeschlagen.

m-nitro-Benzazimid wird unter Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst und dann die concentrirte Lösung der berechneten Menge Natrium in Alkohol auf einmal zugefügt. Es bildet sich eine gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Aether das Natriumsalz in feinen, schwach gelblichen Nadeln abgeschieden wird. Dasselbe ist in kaltem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich.

Analyse:

0,088 Grm. gaben 0,0285 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 10,43 % Na.

	Berechnet für $C_7H_3N_4O_3Na$:	Gefunden:
Na	10,75	10,43.

[1]) Vergl. S. 219—221.

Erhitzt man die trockene Substanz auf dem Platinblech, so verpufft sie lebhaft. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf m-nitro-Benzazimidnatrium entsteht m-nitro-Methylbenzazimid.

m-nitro-Benzazimidsilber: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONAg\\ |\\ N{=}N\end{matrix}$.

Nach Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung des m-nitro-Benzazimids scheidet sich das Silbersalz desselben als heller, gallertartiger Niederschlag ab. Nach dem Absaugen wird derselbe auf porösen Thonplatten getrocknet.

Ueber der freien Flamme erhitzt, schmilzt es zuerst und verpufft sodann sehr lebhaft.

Von einer Analyse wurde abgesehen.

m-nitro-Amidobenzmethylamid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHCH_3\\ NH_2\end{matrix}$.

Das Methylamid wird nach der Kolbe'schen[1]) Methode erhalten durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Methylamin auf Nitroisatosäure. Der zurückbleibende gelb gefärbte Kuchen wird nach dem Trocknen auf Porzellanplatten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen gelb gefärbten Nadeln schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei 230°—231°.

In Alkohol und in Wasser ist die Substanz ziemlich leicht, beim Erwärmen sehr leicht, in Chloroform ist dieselbe schwer, in Benzol unlöslich; warmer Eisessig nimmt das Amid ziemlich leicht auf.

Analyse:

0,1213 Grm. gaben 22,5 Ccm. feuchten N bei 10° u. 744,7 Mm. Bar., entsprechend 21,78% N.

	Berechnet für $C_8H_9O_3N_3$:	Gefunden:
N	21,59	21,78 %.

m-nitro-Methylbenzazimid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONCH_3\\ |\\ N{=}N\end{matrix}$.

Zur Darstellung dieses Körpers dienen die schon oben erwähnten Methoden:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 478 (1884).

a) m-nitro-Benzazimidnatrium wird in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl mehrere Stunden lang im Einschmelzrohr auf 110° erhitzt. Der Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

b) m-nitro-o-Amidobenzmethylamid wird in der beim m-nitro-o-Amidobenzamid beschriebenen Weise mit salpetriger Säure behandelt. Nach kurzer Zeit scheiden sich kleine Nädelchen ab, welche wie oben gereinigt werden.

Das auf dem einen oder anderen Wege erhaltene m-nitro-Methylbenzazimid stellt schwach gelb gefärbte Blättchen dar, welche bei 195° erweichen und bei 199° vollständig geschmolzen sind. Bei weiterem Erhitzen sublimirt es unter theilweiser Zersetzung.

In Aether, kaltem Wasser und Alkohol löst es sich schwierig, in letzteren beiden Solventien leicht in der Wärme. Gute Lösungsmittel sind ferner: Chloroform, Eisessig und warmer Methylalkohol.

Analyse:

1. 0,1237 Grm. gaben 0,2115 Grm. CO_2 u. 0,035 Grm. H_2O, entsprechend 46,62% C u. 3,15% H.

2. 0,1276 Grm. gaben 30,0 Ccm. feuchten N bei 10° u. 740,9 Mm. Bar., entsprechend 27,34% N.

	Berechnet für $C_8H_8N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	46,56	46,62%	—
H	2,91	3,15 „	—
N	27,23	—	27,34%.

m-nitro-o-Amidobenzäthylamid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$,

entsteht durch Eintragen von Nitroisatosäure in eine erwärmte wässrige Lösung von Aethylamin. Das stark gelb gefärbte Reactionsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch lange, goldgelbe, spröde Nadeln erhalten werden. Bei 151° beginnen diese zu erweichen und sind bei 156° vollständig mit brauner Farbe geschmolzen.

Das Amid ist schwer löslich in Wasser und in Chloroform, in kaltem verdünnten Alkohol ziemlich leicht und in Eisessig sehr leicht löslich.

Analyse:

0,1838 Grm. gaben 31,4 Ccm. feuchten N bei 8,5° u. 744,6 Mm. Bar., entsprechend 20,10% N.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$:	Gefunden:
N	20,14	20,10 %.

m-nitro-Aethylbenzazimid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONC_2H_5\\|\\N{=}N\end{matrix}$.

Dasselbe wird aus der essigsauren Lösung des oben beschriebenen m-nitro-o-Amidobenzäthylamids durch Zusatz von Kaliumnitrit erhalten. Die entstandenen Krystalle werden aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wodurch lange, schwach gelbliche Tafeln erzielt werden, deren Schmelzpunkt bei 105° liegt. Dieselben sind etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

Analyse:

1. 0,1110 Grm. gaben 0,1990 Grm. CO_2 u. 0,0378 Grm. H_2O, entsprechend 48,89% C u. 3,79% H.

2. 0,1192 Grm. gaben 26,8 Ccm. feuchten N bei 12° u. 733,4 Mm. Bar., entsprechend 25,62% N.

	Berechnet für $C_9H_8N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	49,04	48,89 %	—
H	3,64	3,79 „	—
N	25,51	—	25,62 %.

m-nitro-Amidobenzäthylenamid:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHCH_2{-}CH_2NHCO\\NH_2\qquad\qquad H_2N\end{matrix}C_6H_3NO_2.$$

In eine erwärmte concentrirte wässrige Lösung von Aethylendiamin wird Nitroisatosäure eingetragen. Unter starkem Aufschäumen entsteht eine gelb gefärbte Masse. Dieselbe ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, nur heisser Eisessig nimmt etwas davon auf; aus demselben fällt die Substanz in gelben Blättchen nieder. Mit Salzsäure und Salpetersäure bildet das Amid Salze, die beim Zufügen von Wasser wieder zersetzt werden. Bei 275° beginnt es sich zu bräunen, der Schmelzpunkt liegt oberhalb 290°.

Die ausgeführten Stickstoffbestimmungen fielen etwas zu niedrig aus, was aus der Schwierigkeit, die Substanz genügend analysenrein zu erhalten, zu erklären ist.

Analyse:

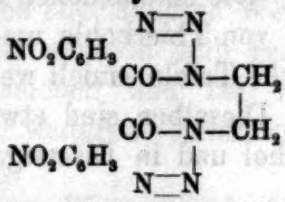
1. 0,1430 Grm. gaben 26,4 Ccm. feuchten N bei 12° u. 743,8 Mm. Bar., entsprechend 21,37% N.

2. 0,1561 Grm. gaben 28,5 Ccm. feuchten N bei 12° u. 746,3 Mm. Bar., entsprechend 21,13% N.

3. 0,1879 Grm. gaben 35 Ccm. feuchten N bei 12° u. 746,3 Mm. Bar., entsprechend 21,64%.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_6O_6$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	21,71	21,37	21,13	21,64 %.

m-nitro-Aethylenbenzazimid:



Bei Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salpetersaure Lösung des m-nitro-o-Amidobenzäthylenamids scheidet sich das entsprechende Azimid als bräunliches Pulver aus. Als bestes Lösungsmittel erwies sich auch hier Eisessig, der den heiss gelösten Körper in braunen Blättchen beim Erkalten wieder abgiebt. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 290°.

Analysen:

1. 0,1735 Grm. gaben 0,2983 Grm. CO_2 u. 0,0413 Grm. H_2O, entsprechend 46,88% C u. 2,65% H.

2. 0,1232 Grm. gaben 29,0 Ccm. feuchten N bei 12° u. 736,8 Mm. Bar., entsprechend 26,98% N.

3. 0,1055 Grm. gaben 25,0 Ccm. feuchten N bei 12° u. 736,8 Mm. Bar., entsprechend 27,16% N.

4. 0,1130 Grm. gaben 26,9 Ccm. feuchten N bei 12° u. 740,0 Mm. Bar., entsprechend 27,49% N.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_8O_6$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	46,78	46,88 %	—	—	—
H	2,44	2,65 „	—	—	—
N	27,37	—	26,98	27,16	27,49 %.

m-nitro-Amidobenzphenylamid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$.

In eine alkoholische Lösung von Anilin wird Nitroisatosäure eingetragen und das Reactionsprodukt aus Eisessig umkrystallisirt.

Gelbliche, seidenglänzende Nadeln, welche gegen 201° erweichen und bei 203° schmelzen. Die Substanz ist in Wasser und in Alkohol sehr schwer löslich, etwas in Chloroform und in Amylalkohol, unlöslich in Aether, sowie in Benzol.

Analyse:

0,2165 Grm. gaben 30,6 Ccm. feuchten N bei 12° u. 750,0 Mm. Bar., entsprechend 16,51% N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$:	Gefunden:
N	16,38	16,51%.

m-nitro-Phenylbenzazimid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONC_6H_5\\ |\\ N{=}N\end{matrix}$.

Dieser Körper scheidet sich aus der essigsauren Lösung des m-nitro-o-Amidobenzphenylamids durch Zusatz von Kaliumnitrit sofort in gelblich weissen Blättchen ab. Dieselben behalten beim Umkrystallisiren aus Wasser ihre Farbe, während die Krystallisation aus Alkohol einen Stich ins Braune hervorruft.

Die Substanz ist unlöslich in Aether; sie erweicht bei 188° und schmilzt bei 190°.

Die analytischen Daten sind folgende:

1. 0,1511 Grm. gaben 0,3215 Grm. CO_2, entsprechend 58,02% C u. 0,051 Grm. H_2O, entsprechend 3,07% H.

2. 0,1529 Grm. gaben 27,9 Ccm. feuchten N bei 11° u. 738,3 Mm. Bar., entsprechend 21,05% N.

	Berechnet für $C_{13}H_8N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	58,16	58,02%	—
H	2,99	3,07 „	—
N	20,94	—	21,05%.

Spaltungen des m-nitro-Benzazimids und seiner Alkylderivate durch Säuren und Alkalien.

1. Durch Kalilauge.

Die nitro-Benzazimide werden mit starker Kalilauge im Becherglase so lange erhitzt, bis die Anfangs lebhafte Stickstoffentwicklung nachlässt. Nach dem Ansäuren mit Essigsäure scheiden sich lange, gelbe Nadeln aus, welche sich durch den Schmelzp. bei 261°—263°, sowie eine Stickstoffbestimmung

als m-nitro-o-Amidobenzoësäure[1]): $C_6H_3CO_2HNH_2.NO_2$ (1.2.5.) erweisen.

Analyse:

0,1276 Grm. gaben 16,8 Ccm. feuchten N bei 11° u. 739,0 Mm. Bar., entsprechend 15,30% N.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_4$:	Gefunden:
N	15,42	15,30%.

Das bei der Zersetzung des m-nitro-Phenylbenzazimids nach folgender Gleichung:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONC_6H_5\\|\\N{=}N\end{matrix} + 2H_2O = NO_2C_6H_3\begin{matrix}COOH\\|\\NH_2\end{matrix} + N_2 + C_6H_5OH,$$

entstehende Phenol war deutlich durch den Geruch nachzuweisen.

2. Durch conc. Salzsäure.

Die Reaction wird im Einschmelzrohr bei einer Temperatur von 120°—130° während mehrerer Stunden ausgeführt. Das beim Oeffnen des Rohres entweichende Gas erweist sich als Stickstoff. Der Röhreninhalt ist zu einer schwach röthlichen Krystallmasse erstarrt. In der vom ausgeschiedenen Krystallbrei abfiltrirten Mutterlauge ist bei Anwendung von m-nitro-Benzazimid durch Nessler's Reagenz und die Kupfersulfatreaction das gebildete Ammoniak leicht nachzuweisen; m-nitro-Methylbenzazimid giebt salzsaures Methylamin, welches durch die Carbylamin-Probe nachgewiesen wird. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Die erhaltenen langen Nadeln sind m-nitro-o-Chlorbenzoësäure[2]): $C_6H_3CO_2H.Cl.NO_2$ (1. 2. 5.). Dies wird durch den Schmelzp. bei 165°, sowie eine Stickstoff- und Chlorbestimmung erwiesen.

Analyse:

1. 0,2055 Grm. gaben 0,1441 Grm. AgCl, entsprechend 17,34% Chlor.

2. 0,1908 Grm. gaben 11,0 Ccm. feuchten N bei 8° u. 748,8 Mm. Bar., entsprechend 6,83% N.

	Berechnet für $C_7H_4NClO_4$:	Gefunden: 1.	2.
Cl	17,59	17,34%	—
N	6,96	—	6,83%.

[1]) Ann. Chem. 195, 21. [2]) Das. 222, 195.

m-nitro-Phenylbenzazimid liefert bei der Spaltung ebenfalls m-nitro-o-Chlorbenzoësäure und Anilin, welch letzteres nach dem Uebersättigen der Mutterlauge mit Natronlauge im Dampfstrom übergetrieben und durch die Carbylamin-Probe, sowie durch die Chlorkalkreaction näher charakterisirt werden konnte.

Wird die Spaltung bei einer Temperatur von 150°—160° ausgeführt, so wird, in Folge secundärer Reaction, Dichlorbenzoësäure[1]) $C_6H_3.CO_2H.Cl_2$ (1. 2. 5.) erhalten. Dies wird durch den Schmelzpunkt der erhaltenen langen, feinen Nadeln bei 156° erwiesen.

Beim Erhitzen des m-nitro-Benzazimids, sowie seiner Alkylderivate mit Salzsäure im Becherglase wird m-nitro-o-Amidobenzoësäure[2]) $C_6H_3CO_2H.NH_2.NO_2$ (1. 2. 5.) erhalten, was durch den Schmelzpunkt der erhaltenen langen, gelben Nadeln, bei 261°—263°, bewiesen wird.

3. Durch verdünnte Schwefelsäure.

Beim Erhitzen der m-nitro-Benzazimide mit mässig verdünnter Schwefelsäure im Becherglase tritt lebhafte Gasentwicklung ein. Nach dem Aufhören derselben lässt man die entstandene m-nitro-Salicylsäure[3]) $C_6H_3CO_2H.OH.NO_2$ (1. 2. 5.) auskrystallisiren und reinigt dieselbe durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Erkennung der m-nitro-Salicylsäure: Lange Nadeln vom Schmelzp. 228°, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt wird. Eine ausgeführte N-Bestimmung ergab folgenden Werth:

Analyse:

0,2058 Grm. gaben 14,0 Ccm. feuchten N bei 12° u. 737,7 Mm. Bar., entsprechend 7,81% N.

	Berechnet für $C_7H_6NO_5$:	Gefunden:
N	7,67	7,81 %.

Neben der Nitrosalicylsäure hatte sich bei Anwendung von m-nitro-Benzazimid wieder Ammoniak, bei m-nitro-Methylbenzazimid Methylamin gebildet.

Bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure wurde einmal Dioxybenzoësäure[4]) $C_6H_3.CO_2H(OH)_2$ (1. 2. 5.) erhalten. Die

---

[1]) Ann. Chem. 179, 285. [2]) Das. 195, 21. [3]) Das. S. 11.
[4]) Dies. Journ. [2] 19, 371.

geringe Menge derselben gestattete jedoch nur die Bestimmung des Schmelzpunktes der erhaltenen weissen feinen, Nadeln; derselbe liegt bei 197°.

Erwärmt man die Azimide nur kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht m-nitro-o-Amidobenzoësäure[1]):

$$C_6H_3CO_2H.NH_2NO_2 \text{ (1. 2. 5.)},$$

welche durch den Schmelzpunkt der erhaltenen langen, gelben Nadeln bei 261°—263°, sowie eine N-Bestimmung erkannt wird.

Analyse:

0,1092 Grm. gaben 14,6 Ccm. feuchten N bei 13° u. 751 Mm. Bar., entsprechend 15,61 % N.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_4$:	Gefunden:
N	15,42	15,61 %.

m-nitro-o-Amidobenzhydrazid und Derivate.

Die Bildung des Hydrazids erfolgt nach der Gleichung:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CO\\NCOOH\end{matrix} + H_2NNH_2 = CO_2 + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Hydrazinsulfat und die berechnete Menge Aetzkali werden in der zehnfachen Menge Wasser unter Erhitzen gelöst und alsdann die Nitroisatosäure in kleinen Portionen zugegeben; nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrazid in gelben Nadeln aus, welche aus Wasser umkrystallisirt werden. Im Roth'schen Schmelzpunkts-Apparat zersetzt es sich zwischen 214° und 218°, ohne vorher zu schmelzen.

Analysen:

1. 0,1647 Grm. gaben 0,2584 Grm. CO_2 u. 0,0638 Grm. H_2O, entsprechend 42,78 % C u. 4,31 % H.

2. 0,1186 Grm. gaben 29,0 Ccm. feuchten N bei 10° u. 750,8 Mm. Bar., entsprechend 28,81 % N.

3. 0,1023 Grm. gaben 24,5 Ccm. feuchten N bei 6° u. 750,0 Mm. Bar., entsprechend 28,70 % N.

	Berechnet für $C_7H_8N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	42,81	42,78 %	—	—
H	4,08	4,31 „	—	—
N	28,63	—	28,81	28,70 %.

[1]) Ann. Chem. 195, 11.

Das m-nitro-o-Amidobenzhydrazid ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, unlöslich in Chloroform und in Aether. In Eisessig ist es ziemlich leicht löslich, desgl. in Salpetersäure. Mit den beiden letzten Säuren bildet dasselbe Salze, welche in Wasser löslich sind, unlöslich dagegen in der entsprechenden conc. Säure. Es reducirt leicht alkalische Kupferoxydlösung und ammoniakalische Silberlösung. Mtt Aldehyden, Ameisensäure und Säure-Anhydriden ist die Substanz sehr leicht befähigt, Condensation einzugehen.

Salpetrige Säure wirkt in verschiedener Weise zersetzend ein; einmal wurde m-nitro-oAmidobenzoësäure

$C_6H_3CO_2H.NH_2.NO_2$ (1. 2. 5.) erhalten.

m-nitro-o-Amidobenzhydrazid und Benzaldehyd.

m-nitro-o-Amidobenzhydrazid und Benzaldehyd werden auf dem Wasserbade erwärmt, bis fast vollständige Lösung eingetreten ist. Das erstarrte Reactionsprodukt wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem gelbe Krystalltäfelchen niederfallen.

Dasselbe ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform. Die Substanz schmilzt bei 224°—225° nach vorherigem Erweichen.

Der Analyse zufolge haben sich 2 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. des Hydrazids umgesetzt:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5CHO = 2H_2O + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHN{=}CHC_6H_5\\N{=}CHC_6H_5\end{matrix}.$$

Analysen:

1. 0,2115 Grm. gaben 0,5243 Grm. CO_2 u. 0,08655 Grm. H_2O, entsprechend 67,60% C u. 4,55% H.

2. 0,2171 Grm. gaben 27,6 Cem. feuchten N bei 7° u. 750,0 Mm. Bar., entsprechend 15,16% N.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	67,74	67,60 %	—
H	4,30	4,55 „	—
N	15,05	—	15,16 %.

m-nitro-o-Amidobenzhydrazid und wasserfreie Ameisensäure; Condensation zu Anhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CON-NH_2\\ |\\ N{=}CH\end{matrix}$.

Da nur wenig Ausgangsmaterial zur Verfügung stand und die entstandenen Produkte, Formylanhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazid und Anhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazid durch fractionirte Krystallisation[1]) nur sehr schwierig von einander zu trennen sind, so wurde sofort zur Darstellung des Anhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazids geschritten.

Zu diesem Zweck wird in einem weiten Reagenzrohr das Hydrazid mit wasserfreier Ameisensäure so lange erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Nach dem Verjagen der überschüssigen Ameisensäure auf dem Wasserbade wird der Rückstand mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen conc. Salzsäure vorsichtig abgedampft. Der aus Wasser durch Umkrystallisiren erhaltene Rückstand bildet gelbe Nädelchen, deren Schmelzp. bei 170°—171° liegt.

Die Formylgruppe des Formylanhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazids wird durch das Abdampfen mit Salzsäure abgespalten:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CON-NHCHO\\ |\\ N{=}CH\end{matrix} + H_2O + (HCl) = NO_2C_6H_3\begin{matrix}CON-NH_2\\ |\\ N{=}CH\end{matrix} + CHO_2H.$$

Die Substanz giebt keine Salze mit Säuren, was wohl durch die Anwesenheit der Nitrogruppe zu erklären ist. Dieselbe ist in Chloroform und in Aether schwer, in heissem Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich.

In vielen Reactionen tritt grosse Aehnlichkeit mit denen bekannter Alkaloide hervor. Die für diese üblichen Fällungsmittel geben in der sauren Lösung ebenfalls Niederschläge. Die mit Phosphormolybdänsäure erhaltene Fällung wird mit der Zeit durch Reduction blau. Jodjodkalium giebt eine dicke, braune, flockige Fällung, die sich bei einigem Stehen

---

[1]) Wie mir Hr. Dr. Finger mittheilte, sind auch die entsprechenden Körper des o-Amidobenzhydrazids schwierig durch fractionirte Krystallisation von einander zu trennen.

in grün bronceglänzende Nädelchen verwandelt. Die für Morphium bekannte Berlinerblaureaction mit Eisenchlorid und Ferricyankalium giebt der Körper in sehr schöner Weise. Derselbe besitzt demnach reducirende Eigenschaften.

Analyse:

1. 0,1413 Grm. gaben 0,2409 Grm. CO_2 u. 0,0397 Grm. H_2O, entsprechend 46,49 % C u. 3,12 % H.

2. 0,1463 Grm. gaben 33,8 Ccm. feuchten N bei 12,5° u. 751 Mm. Bar., entsprechend 27,01 % N.

3. 0,1043 Grm. gaben 24,2 Ccm. feuchten N bei 14° u. 753,5 Mm. Bar., entsprechend 26,98 % N.

	Berechnet für $C_8H_6N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	46,60	46,49 %	—	—
H	2,91	3,12 „	—	—
N	27,18	—	27,01	26,98 %.

Giessen. Chemisches Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. Dr. Naumann.

Ueber Geraniol und Rhodinol;

von

J. Bertram und E. Gildemeister.

Erdmann und Huth haben vor Kurzem unter dem Titel „Zur Kenntniss des Rhodinols oder Geraniols“ in diesem Journ. [2] 53, 42 eine Abhandlung veröffentlicht.

Es handelt sich zwar nur um eine „vorläufige Mittheilung“, dennoch sehen wir uns genöthigt, schon jetzt zu dieser Arbeit Stellung zu nehmen, da sie geeignet ist, Unklarheit und Verwirrung in ein Gebiet zu bringen, an dessen Erforschung, neben vielen anderen Fachgenossen, auch wir gearbeitet haben und noch arbeiten.

Im Eingange der genannten Abhandlung machen Erdmann und Huth einige Angaben über die Arbeiten anderer Forscher. Diese Litteraturnachweise sind aber so unvollständig und unklar, dass niemand daraus ein zutreffendes Urtheil über die Ergebnisse der früheren Untersuchungen und über den augenblicklichen Stand der Frage gewinnen kann.

Es erscheint uns nothwendig, diese Lücke auszufüllen, ehe wir zu einer Besprechung der Abhandlung von Erdmann und Huth übergehen.

Das Geraniol wurde im Jahre 1871 von Jacobsen entdeckt.[1]) Er stellte dasselbe durch fractionirte Destillation aus dem sog. türkischen Geraniumöl (Palmarosaöl) von *Andropogon Schoenanthus* dar und zeigte, dass es ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ sei. Durch Erhitzen des Geraniols mit P_2O_5 oder $ZnCl_2$ wurde Geraniën, $C_{10}H_{16}$, erhalten, ferner fand Jacobsen, dass sich das Geraniol mit $CaCl_2$ zu einer festen Verbindung vereinigt, welche durch Wasser zersetzt wird. Doch hat er diese Verbindung nicht, wie Erdmann und Huth angeben, zur Isolirung des Geraniols benutzt.

Einige Jahre später wies Gintl[2]) nach, dass auch das Oel von Pelargonium Radula Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, enthält, welches bei der Destillation mit Chlorzink Geraniën, $C_{10}H_{16}$, giebt. Im Jahre 1890 zeigte dann Semmler[3]), dass das Geraniol ein aliphatischer Alkohol mit zwei Aethylenbindungen ist. Bei Wasserentziehung tritt Ringschliessung ein. Durch Oxydation des Geraniols entsteht ein Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, Geraniumaldehyd, welcher durch Silberoxyd in Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, verwandelt wird.

Bald darauf erschienen von zwei Seiten Abhandlungen über die chemische Zusammensetzung des Rosenöls. Eckart[4]) untersuchte deutsches und türkisches Rosenöl. Er stellte daraus einen Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, dar, den er Rhodinol nannte. Durch Oxydation mit Chromsäure wurde daraus ein Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, Rhodinal erhalten. Durch Einwirknng von P_2O_5 auf das Rhodinol wird Dipenten, $C_{10}H_{16}$, gebildet, welches durch das bei 124° schmelzende Tetrabromid charakterisirt wurde. Eckart weist ausdrücklich auf die grosse Aehnlichkeit des Rhodinols und des Geraniols hin, glaubt aber doch, dass beide Alkohole nicht identisch sind, weil die physikalischen Eigenschaften (opt. Drehung, Siedepunkt) nicht ganz übereinstimmten.

Markownikoff und Reformatzky[5]) haben aus bulgari-

[1]) Ann. Chem. 157, 232.
[2]) Jahresber. f. Chemie 1879, 941.
[3]) Ber. 23, 1098, 2965, 3556.
[4]) Arch. Pharm. 229, 355 u. Ber. 24, 4205.
[5]) Dies. Journ. [2] 48, 293 u. Ber. 23, 3191.

schem Rosenöl einen Alkohol isolirt, den sie Roseol nennen. Der Alkohol addirt 2 At. Brom. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht ein Glycerin, dessen Analyse zu der Formel $C_{10}H_{22}O_3$ führt. Durch Einwirkung von P_2O_5 auf das Roseol wird ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Analyse besser auf $C_{10}H_{18}$ als auf $C_{10}H_{16}$ stimmt. Markownikoff und Reformatsky kommen zu dem Schluss, dass das Roseol die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ hat. Sie constatiren, dass es an der Luft Wasser aufnimmt und leicht oxydirt wird, wodurch die Resultate der Analysen beeinflusst werden.

Semmler[1]) stellte fest, dass der von ihm bei der Oxydation des Geraniols erhaltene Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$ mit dem von Schimmel u. Co.[2]) im Citronenöl, Lemongrassöl und verschiedenen Eucalyptusölen aufgefundenen Citral identisch ist.

Die Arbeiten über das Geraniol und seine Abkömmlinge folgen nun rasch auf einander. 1893 zeigte Barbier[3]), dass das Licareol, $C_{10}H_{18}O$, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in einen höher siedenden, isomeren Alkohol umgewandelt wird, den er Licarhodol nannte. Bei der Oxydation desselben entsteht der gleiche Aldehyd (Citral), den das Licareol liefert.

Bouchardat[4]) erklärt dieses Licarhodol für identisch mit Geraniol, weil der von ihm durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Linalool des Spiköls erhaltene Alkohol mit dem Geraniol übereinstimmt. Barbier[5]) bestreitet diese Annahme Bouchardat's und hält daran fest, dass das Licarhodol vom Geraniol verschieden sei. Er untersuchte das Geraniol des indischen Geraniumöls, stellte daraus den Essigester und das Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, dar. Aus letztgenannter Verbindung wird beim Erhitzen mit Kaliumacetat Dipenten, $C_{10}H_{16}$, erhalten.

Tiemann und Semmler[6]) bestimmen die Constanten des Geraniols, sie stellen fest, dass Eckart's Rhodinal mit dem Citral identisch ist. Bei der Oxydation des Citrals mit $KMnO_4$ entsteht Methylheptenon, welches mit dem von Wallach durch trockne Destillation des Cineolsäureanhydrids er-

[1]) Ber. **24**, 203.
[2]) Bericht von Schimmel u. Co., October 1888, S. 17.
[3]) Compt. rend. **116**, 1200. [4]) Das. S. 1253. [5]) Das. **117**, 120.
[6]) Ber. **26**, 2708.

haltenen Keton übereinstimmt. Auch Tiemann und Semmler sind mit Bouchardat der Ansicht, dass Barbier's Licarhodol ein unreines Geraniol ist.

Da bei der Oxydation des Rhodinols (aus Rosenöl) mit Chromsäuregemisch Citral, $C_{10}H_{16}O$ entsteht, so kann die Formel $C_{10}H_{20}O$, welche Markownikoff und Reformatsky dem Rhodinol (Roseol) gaben, nach Tiemann und Semmler nicht richtig sein, sondern es muss die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ haben.

Gleichzeitig stellte auch Barbier[1]) fest, dass dem Rhodinol (Rosenöl) die Formel $C_{10}H_{18}O$ zukommt. Durch Einleiten von HCl wird es, wie das Geraniol, in $C_{10}H_{18}Cl_2$ verwandelt, aus welchem durch Erhitzen mit Kaliumacetat Dipenten, $C_{10}H_{16}$, entsteht. In einer weiteren Abhandlung[2]) berichten Monnet und Barbier über eine Untersuchung des algerischen und französischen Geraniumöls (Pelargonium); sie isolirten daraus einen Alkohol, welcher in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Rhodinol des Rosenöls übereinstimmt. Er giebt bei der Oxydation Rhodinal und Rhodinolsäure. Mit HCl entsteht $C_{10}H_{18}Cl_2$, aus welchen Dipenten dargestellt werden konnte.

Schimmel u. Co.[3]) berichten über das Vorkommen von Geraniol im Citronellöl (Andropogon Nardus).

Bertram und Gildemeister[4]) weisen nach, dass die alkoholischen Bestandtheile des Palmarosaöls, des deutschen und türkischen Rosenöls, des französischen Geraniumöls und des Citronellöls mit Chlorcalcium feste Verbindungen geben. Diese Chlorcalciumverbindungen wurden durch Auswaschen mit wasserfreiem Aether gereinigt und mit Wasser zersetzt. Dabei entstand in allen Fällen Geraniol.

Daraus muss geschlossen werden, dass alle genannten Oele Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, enthalten.

Barbier's Licarhodol giebt bei derselben Behandlung ebenfalls Geraniol.

Markownikoff und Reformatsky[5]) gaben daraufhin zu,

---

[1]) Compt. rend. 117, 177. [2]) Das. S. 1092.
[3]) Bericht von Schimmel u. Co., October S. 24, 203.
[4]) Dies. Journ. [2] 49, 185.
[5]) Ber. 27, 625.

dass im deutschen Rosenöl Geraniol vorkommt, glauben aber, nach wie vor, dass das von ihnen untersuchte bulgarische Rosenöl nicht Geraniol, sondern Roseol, $C_{10}H_{20}O$, enthält.

Um dieselbe Zeit entdeckte Döbner[1]) ein krystallinisches Derivat des Citrals, die Citryl-β-naphtocinchoninsäure, Schmelzpunkt 197°, welches sich vortrefflich zum Nachweis und zur Identifizirung dieses Aldehyds eignet und deshalb auch für die Charakterisirung des Geraniols wichtig ist.

Sodann haben Barbier und Bouveault[2]) vergleichende Untersuchungen über das Verhalten des Geraniols (Palmarosaöl) und des Rhodinols (Pelargoniumöl) gegen Chromsäuregemisch angestellt.

Das Geraniol giebt bei energischer Oxydation Kohlensäure, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure und Terebinsäure, bei gelinder Oxydation entstehen Citral (Lemonal), Methylheptenon, Cymol und Methylheptenoncarbonsäure.

Aus dem „Rhodinol de Pelargonium“ werden dagegen bei kräftiger Oxydation Aceton und α-Methyladipinsäure, Schmelzpunkt 100° gewonnen, bei gemässigter Einwirkung der Chromsäure hingegen ein Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, und eine flüssige Säure, $C_{10}H_{16}O_2$. Der Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, konnte nicht isolirt werden, doch wurde daraus das Oxim (Sdp. 140°—150° bei 11 Mm. Druck) und das Nitril, $C_{10}H_{15}N$, (Siedep. 112°—113° bei 11 Mm. Druck) dargestellt. (Tiemann und Semmler, Ber. 26, 2716, gaben für Citraloxim den Siedep. 143°—145° bei 12 Mm. Druck, für das Nitril der Geraniumsäure 110° bei 11 Mm. Druck an).

Gasförmige Salzsäure wirkt auf Geraniol schon in der Kälte ein, das gebildete Dihydrochlorid giebt beim Erhitzen mit Kaliumacetat Dipenten.

Das „Rhodinol de Pelargonium“ hingegen wird in der Kälte von Chlorwasserstoff nicht angegriffen, beim Erwärmen entsteht ein Chlorid, welches mit Kaliumacetat nicht Dipenten, sondern Rhodinolacetat liefert.

Die genannten Autoren schliessen daraus, dass der Alkohol des Pelargoniumöls vom Geraniol gänzlich verschieden sei, er ist nach ihrer Ansicht ein cyclischer primärer Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

[1]) Ber. 27, 352.

[2]) Compt. rend. 118, 1154 u. 119, 281 u. 334.

Schimmel und Co.[1]) halten gegenüber Barbier und Bouveault daran fest, dass alle in Frage kommenden Oele, Rosenöl, Palmarosaöl, afrikanisches und Réunion-Geraniumöl, ebenso wie das sog. Licarhodol, Geraniol enthalten, welches aus den entsprechenden Fractionen der verschiedenen Oele mit Hülfe der Chlorcalcium-Verbindungen isolirt und durch seine physikalischen Constanten charakterisirt werden kann. Die Geraniole verschiedenen Ursprungs gaben allesammt bei vorsichtiger Oxydation den gleichen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, welcher durch seine physikalischen Eigenschaften, durch die Fähigkeit, Cymol abzuspalten und durch die bei 197° schmelzende Doebner'sche Citryl-β-naphtocinchoninsäure in allen Fällen als Citral erkannt wurde.

Ausser dem Geraniol enthalten aber das afrikanische und das Réunion-Geraniumöl noch erhebliche Mengen eines anderen Alkohols, welcher nahezu denselben Siedepunkt hat, wie das Geraniol und deshalb nur schwer von diesem zu trennen ist.

Barbier und Bouveault's „Rhodinol de Pelargonium" ist kein reiner Körper, sondern ein Gemisch von Geraniol und dem unbekannten Alkohol.

Schimmel und Co. weisen Barbier und Bouveault's Vorschlag, das Geraniol in Zukunft Lemonol zu nennen, als unberechtigt zurück.

Bald darauf stellte Hesse[2]) aus dem Réunion-Geraniumöl mit Hülfe des schwer flüchtigen Camphersäureäthers einen Alkohol, $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$, dar, welchen er Réuniol nannte. Dieser Alkohol ist verschieden vom Geraniol, siedet niedriger als dieses (225,5°—226°), hat ein anderes spec. Gew. (0,865 bei 20°), ist optisch activ ($+1°45'$ im 100 Mm.-Rohr) und giebt keine feste Chlorcalciumverbindung.

Das Réuniol soll auch im französischen, spanischen und algerischen Geraniumöl, sowie im Rosenöl vorkommen, konnte aber aus diesen Oelen nicht in reinem Zustande gewonnen werden, weil dieselben zugleich erhebliche Mengen von Geraniol enthalten. Darauf constatirten Schimmel und Co.[3]), dass

---

[1]) Bericht von Schimmel u. Co., October 1894, S. 23.
[2]) Dies. Journ. [2] 50, 474.
[3]) Bericht von Schimmel u. Co., April 1895, S. 37 u. 61.

Hesse's „Réuniol" im Grossen und Ganzen mit Barbier und Bouveault's „Rhodinol de Pelargonium" identisch ist, doch ist dasselbe wegen der rationelleren Darstellungsweise frei von nicht alkoholischen Bestandtheilen, welche im „Rhodinol" noch vorhanden sind.

Schimmel und Co. weisen mit Hülfe der Chlorcalciumverbindung nach, dass auch das „Réuniol" noch beträchtliche Mengen von Geraniol enthält, dass also die Isolirung des charakteristischen Alkohols der Pelargoniumöle noch nicht gelungen sei.

Hesse's Angaben über das gemeinsame Vorkommen von Réuniol und Geraniol im Rosenöl können erst dann auf ihre Richtigkeit geprüft werden, wenn man den im Réuniol enthaltenen unbekannten Alkohol im reinen Zustande kennt.

Jedenfalls ist aber das Geraniol, der Menge nach, der Hauptbestandtheil des deutschen, wie des türkischen (bulgarischen) Rosenöls.

Die neuerdings von Markownikoff und Reformatsky aufgestellte Behauptung eines wesentlichen chemischen Unterschiedes zwischen dem deutschen und dem bulgarischen Rosenöl weisen Schimmel und Co. als unhaltbar zurück, weil die zur Darstellung des deutschen Rosenöls benutzten Pflanzen auch aus Bulgarien stammen.

Schliesslich fordern Schimmel und Co. die russischen Chemiker auf, das „Roseol" mit Chlorcalcium zu behandeln, um festzustellen, ob dasselbe Geraniol enthält oder nicht.

In neuester Zeit endlich haben Tiemann und Semmler[1]) auf Grund ihrer Untersuchungen der Abbauprodukte des Methylheptenons eine Constitutionsformel für das Geraniol aufgestellt, sie betrachten dasselbe als Dimethyl- 2.6-octadien 2.6-ol-8.

Fassen wir die Ergebnisse der angeführten Arbeiten kurz zusammen, so ergiebt sich folgendes:

1. Die bei ca. 230° siedenden alkoholischen Bestandtheile des indischen Geraniumöls (Andropogon Schoenanthus), des Citronellöls (Andropogon Nardus) und des Rosenöls bestehen

---

[1]) Ber. 28, 2126.

ausschliesslich, oder doch fast ausschliesslich aus Geraniol. Das Gleiche gilt von Barbier's Licarhodol.

2. Die ätherischen Oele der Pelargonium-Arten, das französische, afrikanische und Réunion-Geraniumöl, enthalten in den zwischen 225° und 230° siedenden alkoholischen Antheilen ebenfalls beträchtliche Mengen von Geraniol, doch ist daneben noch ein zweiter Alkohol vorhanden, welcher bisher noch nicht im reinen Zustande dargestellt wurde, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung aus diesem Grunde noch nicht hinreichend festgestellt sind.

Nach den vorhandenen Angaben unterscheidet sich dieser Alkohol vom Geraniol durch den niedrigeren Siedepunkt, durch geringeres spec. Gew., durch sein Verhalten gegen gasförmige Salzsäure und gegen Chlorcalcium, mit welchem er keine feste Verbindung giebt. Nach Barbier und Bouveault soll der neue Alkohol bei kräftiger Oxydation mit Chromsäuregemisch α-Methyladipinsäure, das Geraniol Terebinsäure geben.

Betrachten wir nun die Eingangs erwähnte Abhandlung von Erdmann und Huth.

Die genannten Forscher haben zunächst eine vergleichende Untersuchung des „Rhodinols" aus Pelargonium (Barbier und Bouveault) und des „Réuniols" (Hesse) angestellt, sie kommen zu dem Schluss, dass diese Präparate identisch sind.

Da beide Substanzen aus dem gleichen Rohmaterial in analoger Weise gewonnen werden, so ist ihre Identität selbstverständlich. Uebrigens haben sowohl Hesse, als auch Schimmel und Co. diese Thatsachen schon vor längerer Zeit festgestellt.

Aus den Untersuchungen von Erdmann und Huth geht jedoch keineswegs hervor, dass das Rhodinol-Réuniol ein einheitlicher Körper ist. Durch das angewandte Veresterungsverfahren können nur die nicht alkoholischen Beimengungen entfernt werden, eine Trennung zweier Alkohole von annähernd gleichem Siedepunkte ist aber auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Ferner haben Erdmann und Huth aus „Rhodinol de Pelargonium" aus „Réuniol", aus Geraniol und aus Rosenöl dasselbe

Diphenylurethan $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NCOOC_{10}H_{17}$, Schmelzp. 83°—84°, erhalten und schliessen daraus, dass die betreffenden Alkohole sämmtlich identisch sein müssen.

Dieser Schluss ist unzutreffend. Durch die Entstehung desselben Urethans wird zwar bewiesen, dass alle untersuchten Substanzen denselben Alkohol, Geraniol, enthalten, wodurch unsere eigenen Beobachtungen in willkommener Weise bestätigt werden, es geht aber keineswegs daraus hervor, dass sie **nur**, oder doch im Wesentlichen, aus Geraniol bestehen.

Man kann sich sehr leicht davon überzeugen, dass zwischen dem Rhodinol-Réuniol einerseits, dem Geraniol und dem Rosenöl andererseits grosse Unterschiede bestehen, welche nicht durch geringe Verunreinigungen bedingt sein können.

Leitet man Salzsäuregas bei Zimmertemperatur in Geraniol (aus Palmarosaöl oder aus Citronellöl) oder in die flüssigen Antheile des Rosenöls, so tritt sofort starke Trübung ein, die Flüssigkeit erwärmt sich und es scheiden sich erhebliche Mengen von Wasser ab. Wird Rhodinol-Réuniol in gleicher Weise behandelt, so trübt sich das Oel nur wenig oder gar nicht, Wasserabspaltung findet erst dann statt, wenn man die Einwirkung der Salzsäure durch Erhitzen der Flüssigkeit unterstützt. Ueber den Verlauf der Reaction haben Barbier und Bouveault ausführlich berichtet.

Noch auffallender ist das Verhalten der Präparate gegen Chlorcalcium. Wird Geraniol oder Rosenöl mit gleichen Gewichtstheilen getrockneten, staubfein gepulverten Chlorcalciums innig verrieben und das Gemisch unter gelegentlichem Umrühren in einen Exsiccator gestellt, so erstarrt es bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit zu einer steinharten Masse. Wird diese, nach mehrstündigem Stehen, zerkleinert, mit wasserfreiem Aether oder Benzol verrieben, vor der Luftpumpe abgesaugt, und durch wiederholte Behandlung mit Aether oder Benzol von dem nicht in Verbindung gegangenen Oel befreit, so erhält man schliesslich ein Gemisch von Geraniol-Chlorcalcium und von unverändertem Chlorcalcium, welches beim Zersetzen mit Wasser reines Geraniol in guter Ausbeute liefert. Aus

dem Geraniol erhält man bei einiger Uebung ca. 60%—70%, aus dem Rosenöl ca. 40%—50% des Alkohols.

Ganz anders verhält sich das Rhodinol-Réuniol. Dieses giebt mit Chlorcalcium in gleicher Weise behandelt ein zähes, schmieriges Gemisch, welches auch nach 24stündigem Stehen bei +5° bis 6° weich bleibt; nach dem Auswaschen mit Aether oder Benzol giebt der Rückstand beim Behandeln mit Wasser nur 5%—10% Geraniol. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass alle genannten Präparate Geraniol enthalten, dass jedoch im Rhodinol-Réuniol ausser diesem noch grosse Mengen anderer Verbindungen enthalten sein müssen. Auch diese sind alkoholischer Natur, denn das Rhodinol-Réuniol wird, wie wir schon früher gezeigt haben[1]), durch Essigsäureanhydrid fast quantitativ verestert.

Auch bei der Oxydation zeigen die verschiedenen Substanzen bemerkenswerthe Unterschiede.

Behandelt man Geraniol oder Rosenöl in bekannter Weise mit Chromsäuregemisch, so erhält man 25%—30% Citral, aus dem Rhodinol-Réuniol werden dagegen nur 5%—8% Citral erhalten, welche von dem darin befindlichen Geraniol herrühren. Nach unserer Ueberzeugung enthält das Rhodinol-Réuniol etwa 20%—30% Geraniol und 70%—80% eines anderen Alkohols.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass die Angaben von Erdmann und Huth richtig sind, insofern sie das Vorkommen von Geraniol in den untersuchten Substanzen bestätigen; unzutreffend ist aber die Schlussfolgerung bezüglich der Identität des Geraniols und des Rhodinol-Réuniols.

Der wichtigste Theil der Arbeit von Erdmann und Huth ist die Entdeckung eines krystallinischen Derivates des Geraniols, denn ein solches scheint denn doch das Diphenylurethan vom Schmelzp. 83°—84° zu sein.

Ueber die Darstellungsweise dieser Verbindung werden keine Angaben gemacht, auch sind die Eigenschaften der entsprechenden Derivate anderer Terpenalkohole noch unbekannt. Man kann deshalb zur Zeit nicht beurtheilen, in wie weit dieses Diphenylurethan zur Charakterisirung des Geraniols geeignet ist. Bisher war man für den sicheren Nachweis des

[1]) Bericht von Schimmel u. Co., April 1895, S. 37.

Geraniols in ätherischen Oelen auf einen ziemlich umständlichen und zeitraubenden Weg angewiesen. Man musste dasselbe mittelst der Chlorcalciumverbindung isoliren, die physikalischen Eigenschaften des regenerirten Alkohols feststellen und denselben alsdann zu Citral oxydiren, welches mit Hülfe der Doebner'schen Citryl-β-naphtocinchoninsäure, Schmelzp. 197°, zu idenficiren war.

Die Entdeckung eines leicht darzustellenden, charakteristischen Derivats des Geraniols würde die Auffindung dieses Alkohols ausserordentlich erleichtern und würde deshalb von allen betheiligten Chemikern mit Freude begrüsst werden. Wir sehen aus diesem Grunde den weiteren Mittheilungen der Herren Erdmann und Huth über diesen Gegenstand mit Interesse entgegen.

Schliesslich schlagen Erdmann und Huth vor, das Geraniol in Zukunft Rhodinol zu nennen. Wir müssen diesen Vorschlag als unberechtigt und unnöthig zurückweisen.

Nach allgemeinem Brauch steht dem Entdecker einer chemischen Verbindung auch das Recht der Namensgebung zu.

Eine Aenderung des gewählten Namens von anderer Seite ist nur dann zulässig, wenn spätere Forschungen ergeben, dass der Entdecker die Zusammensetzung oder die chemischen Eigenschaften der betreffenden Verbindung nicht richtig erkannt hat, oder wenn er eine unreine Substanz in Händen gehabt hat und die von anderer Seite daraus isolirte reine Verbindung wesentlich abweichende Eigenschaften zeigt.

Keine dieser Voraussetzungen trifft beim Geraniol zu, denn die Angaben Jacobsen's sind von allen Seiten als richtig anerkannt worden. Der Begriff „Geraniol" ist ein durchaus feststehender, über seine chemischen und physikalischen Eigenschaften[1]) herrscht unter allen auf diesem Gebiete thätigen Chemikern volle Uebereinstimmung.

Dagegen ist der Begriff „Rhodinol" zur Zeit noch ganz unklar.

Das Rhodinol des Rosenöls (Eckart, Barbier und Bouveault) ist keineswegs identisch mit dem „Rhodinol de

[1]) Die Differenzen in den Angaben über das spec. Gew. des Geraniols rühren daher, dass dasselbe aus der Luft leicht Sauerstoff und Feuchtigkeit aufnimmt, wodurch hochsiedende specifisch schwere Körper entstehen.

Pelargonium" (Barbier und Bouveault).[1]) Das erstere besteht in der Hauptsache aus Geraniol, während in dem letzteren neben Geraniol noch grosse Mengen eines anderen Alkohols enthalten sind. Alle bisher mit dem Namen „Rhodinol" bezeichneten Präparate sind unrein, das Rhodinol-Réuniol der Pelargoniumöle ist nicht identisch mit dem Geraniol, wie Erdmann und Huth annehmen. Die von Erdmann und Huth vorgeschlagene Abänderung des Namens „Geraniol" in „Rhodinol" ist, nach vorstehender Darlegung des Sachverhalts, nicht nur unberechtigt, sondern auch unzulässig, weil sie von irrigen Voraussetzungen ausgeht.

Uebrigens ist die Benennung Geraniol auch vom praktischen Standpunkte durchaus zutreffend, da dieser Alkohol ein wichtiger Bestandtheil aller Geraniumöle des Handels ist.

Wir benutzen die Gelegenheit um hier eine unsere frühere Mittheilung über das Rosenöl ergänzende Beobachtung anzuführen.

Eckart[2]) hatte bei seiner Untersuchung des Rhodinols aus diesem durch Wasserabspaltung mit Phosphorsäureanhydrid Dipenten erhalten. Barbier[3]) gelangte, als er Salzsäure zu dem gleichen Zwecke verwandte, zu demselben Resultat. Uns[4]) war es, als wir seinerzeit den Beweis für die Identität des Geraniols mit Rhodinol beibrachten, nicht geglückt, mit Hülfe von Ameisensäure das Geraniol in Dipenten überzuführen. Das von uns erhaltene Produkt bestand grösstentheils aus Terpinen, welches aber sicher als ein secundäres Produkt anzusehen ist, das sich durch die starke Ameisen-

---

[1]) Nach Barbier u. Bouveault (Compt. rend. 117, 177 u. 1092) giebt das Rhodinol des Rosenöls mit HCl ein Dichlorid, welches mit Kaliumacetat Dipenten, $C_{10}H_{16}$, liefert, das „Rhodinol de Pelargonium" bildet, nach denselben Autoren, mit HCl in der Wärme ein Chlorid, aus welchem beim Erhitzen mit Kaliumacetat „Rhodinol", $C_{10}H_{18}O$, regenerirt wird.

[2]) Arch. Pharm. 229, 382.

[3]) Compt. rend. 117, 177.

[4]) Dies. Journ. [2] 49, 195.

säure aus dem Dipenten gebildet hatte. Es ist anzunehmen, dass neben Terpinen in dem Reactionsprodukt noch Dipenten enthalten ist. Nun kann man zwar leicht Terpinen neben Dipenten durch das Terpinennitrosit nachweisen, umgekehrt aber macht das Auffinden von Dipenten neben Terpinen grosse Schwierigkeiten, da die Gewinnung des krystallischen Dipententetrabromids durch das ölförmige Bromid des Terpinens erschwert oder verhindert wird.

Inzwischen hat Bayer[1]) zur Entfernung von Terpinen aus Terpengemischen die Anwendung der Beckmann'schen Chromsäuremischung empfohlen, durch welche das Terpinen vollständig zerstört wird, während beispielsweise Dipenten nicht angegriffen wird. Das Verfahren hat sich in unserem Falle auf das Beste bewährt.

Reines, aus der Chlorcalcium-Verbindung abgeschiedenes Geraniol wurde mit nicht ganz conc. Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur durchgeschüttelt, wobei durch Abkühlen jedes Erwärmen sorgfältig vermieden wurde. Bei der Destillation des verseiften Reactionsproduktes wurde das zwischen 175° und 185° Uebergehende aufgefangen und mit dem Chromsäuregemisch wiederholt durchgeschüttelt. Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Oel siedete nunmehr bei 175°—180° und reagirte nicht mehr mit der Chromsäure.

5 Ccm. des Oels wurden auf bekannte Weise bromirt, wodurch ein bald erstarrendes Oel erhalten wurde.

Bei einmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther war der Körper rein und zeigte den für das Dipententetrabromid charakteristischen Schmelzp. 123°.

Es ist hierdurch der Beweis geliefert, dass bei der Wasserabspaltung mit Ameisensäure aus Geraniol neben Terpinen auch Dipenten entsteht.

Leipzig, im Februar 1896.

Laboratorium von Schimmel u. Co.

---

[1]) Ber. 27, 815.

Ueber die vermeintliche Identität von Reuniol, Rhodinol und Geraniol;

von

A. Hesse.

Vor einiger Zeit[1]) veröffentlichte ich die Resultate einer vergleichenden Untersuchung der Geraniumöle und des Rosenöls bezüglich des Gehaltes derselben an Terpenalkoholen. In diesen Oelen war mit Sicherheit bis dahin nur das Geraniol durch Bertram und Gildemeister[2]) nachgewiesen worden. Unter Verwendung der von mir gefundenen Eigenschaft einiger Terpenalkohole, mit Wasserdampf nicht flüchtige Ester zu bilden, konnte ich nachweisen, dass die Pelargoniumöle noch einen zweiten alkoholischen Bestandtheil enthalten, welchen ich Reuniol nannte. Die Gegenwart des Reuniols im Rosenöl wurde sehr wahrscheinlich gemacht.

In einer „Zur Kenntniss des Rhodinols oder Geraniols" betitelten Arbeit treten nun H. Erdmann und P. Huth[3]) meinen Angaben entgegen. Sie behaupten, dass Reuniol, Rhodinol und Geraniol identisch seien und verlangen, dass das Reuniol aus der Litteratur gestriechen werde. In der vorläufigen Mittheilung[4]) bezeichnen genannte Chemiker meine Behauptung, dass Reuniol ein neuer Terpenalkohol sei, als „durchaus falsch".

Ich war seiner Zeit leider nicht in der Lage, die Untersuchung des Reuniols fortzusetzen und wandte mich dieserhalb an meinen hochverehrten früheren Lehrer Hrn. Prof. O. Wallach, welcher gern bereit war, diesen interessanten Terpenalkohol näher zu studiren. Die Untersuchung, an der sich Hr. Naschold betheiligte und deren Resultate soeben veröffentlicht werden[5]), führte zu dem meine Angaben bestätigenden Schluss, dass das Reuniol im wesentlichen ein neuer, vom Geraniol ($C_{10}H_{18}O$) nicht allein durch seine Eigenschaften, sondern auch durch seine Formel ($C_{10}H_{20}O$) verschiedener Terpenalkohol ist. Die Constitution desselben konnte von Wallach und Naschold auch schon ziemlich bestimmt festgestellt werden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 472. [2]) Das. **49**, 185. [3]) Das. **53**, 42.
[4]) Pharmaceut. Ztg. 1895, **40**, 846.
[5]) Nachrichten der Köngl. Ges. der Wissenschaft zu Göttingen vom 8. Februar 1896.

Diese Mittheilung des kompetentesten Forschers enthebt mich der Mühe, auf die falschen Schlüsse von Erdmann und Huth näher einzugehen. Ein Vergleich der Veröffentlichungen von Wallach und von mir einerseits mit den Ausführungen von Erdmann und Huth andererseits wird leicht ergeben, wer „Verwirrungen in der Litteratur" angerichtet hat.

Die vermeintliche Identität von Reuniol, Rhodinol und Geraniol wird aus einer vergleichenden Untersuchung von Handelsprodukten(!!), deren Eigenschaften nicht angegeben werden, gefolgert. Da aus der Mittheilung von Erdmann und Huth nicht hervorgeht, dass sie sich die drei Vergleichsobjekte auch nach den in der Litteratur beschriebenen Verfahren selbst dargestellt haben, so muss man annehmen, dass ein kritischer Vergleich von Handelswaaren bezweckt und unternommen wurde. Es ist mir unerfindlich, wie man in Folge eines solchen Vergleichs die Neuheit eines Terpenalkohols bestreiten und das zur Darstellung desselben angewandte Verfahren kritisiren kann. Unter „Rhodinol" hat man überdies Produkte von sehr wechselnder Zusammensetzung verstanden (vergl. die Tabelle bei Bertram und Gildemeister, dies. Journ. [2] 49, 186 und ausserdem die Arbeit von Barbier und Bouveault, Compt. rend. 119, 281). Man hätte doch wohl die Angabe von Eigenschaften (wenigstens vom Rhodinol) erwarten können, um sich ein Bild davon zu machen, welches „Rhodinol" denn eigentlich mit dem Handelsgeraniol und -reuniol verglichen worden ist.

Sehr sonderbar ist die Begründung, mit welcher auf S. 44 bewiesen werden soll, dass „Reuniol unreines Rhodinol" ist. Ich habe[1]) nachgewiesen, dass Rhodinol in Folge seiner Darstellungsmethode nicht alkoholische Bestandtheile enthalten muss und wirklich enthält, dass dagegen das Reuniol auf Grund meines Reinigungsverfahrens vollkommen frei von nicht alkoholischen Geraniumbestandtheilen erhalten wird. Daraus erfolgt doch klar und deutlich, dass Rhodinol wohl als unreines Reuniol bezeichnet werden kann, niemals aber umgekehrt. Ich setze dabei noch voraus, dass beide Produkte nach den verschiedenen Verfahren aus Reunionöl gewonnen werden. Wird dagegen, wie in der ersten Arbeit von Barbier und Monnet und daran anschliessend im D. R.-P. 80007 der Firma Gilliard, P. Monnet und Cartier beschrieben ist, französisches

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 478.

Pelargoniumöl zur Darstellung des „Rhodinols" verwandt, so ist der Unterschied von Reuniol und Rhodinol in Folge des hohen Geraniolgehaltes des französischen Oels so gross, dass von einer Vergleichbarkeit beider Produkte nicht die Rede sein kann. Wegen des Unterschieds des Reunionöls, welches Erdmann und Huth als minderwerthiger bezeichnen, vom französischen Pelargoniumöl sei auf die früheren Angaben[1]) verwiesen.

Mittelst einer ganz analogen „Beweisführung" wird nun von Erdmann und Huth auch dargelegt, dass Rhodinol gleich Geraniol ist, indem sie behaupten, dass Bertram und Gildemeister[2]) Rhodinol im Palmarosaöl aufgefunden hätten. Der Fall liegt doch gerade umgekehrt: Geraniol, der Hauptbestandtheil des Palmarosaöls, wurde im Rhodinol aus französischem Geraniumöl in grosser Menge nachgewiesen.

Experimentell stützen Erdmann und Huth ihre Beweisführung dadurch, dass sie aus den drei Handelsprodukten ein identisches Diphenylurethan darstellen. Da weder die Darstellungsmethode noch eine Ausbeute angegeben wird, so ist man nicht in der Lage, sich über dieses Diphenylurethan zu orientiren. Doch wenn auch Erdmann und Huth wirklich bewiesen hätten, dass Reuniol, Rhodinol und Geraniol identisch sind, so hätten sie damit doch noch nicht das Recht erlangt, den so lange eingebürgerten Namen Geraniol ohne jeden Grund in Rhodinol zu verwandeln.

Entgegen auch noch so bestimmt klingenden Behauptungen von Erdmann und Huth bleibt doch die Thatsache bestehen, dass neben dem Geraniol in den Pelargoniumölen ein zweiter, von diesem verschiedener Terpenalkohol vorkommt, welcher aus Reunionöl mittelst seines Camphersäureesters gewonnen werden kann und dessen im Rosenöl und im französischen Geraniumöl natürlich vorkommendes Gemisch mit Geraniol und anderen Substanzen bisher als Rhodinol bezeichnet wurde. Diesem neuen Terpenalkohol kommt nach den in Wallach's Laboratorium ausgeführten, entscheidenden Untersuchungen die Formel $C_{10}H_{20}O$ zu. Ich habe denselben seiner Zeit wohl mit vollem Recht neu benannt, weil unter dem Namen Rhodinol in der Litteratur die verschiedensten Produkte verstanden

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 472. [2]) Das. **49**, 185.

worden sind. Für Rhodinol wurde ausserdem stets die Formel $C_{10}H_{18}O$ angenommen.

Zum Schluss ihrer Arbeit reserviren Erdmann und Huth sich das Recht, über die von ihnen dargestellten Ester weiterzuarbeiten. Ich bemerke dazu, dass neben den Campersäureestern schon im Jahre 1893 und 1894 Ester der Bernsteinsäure, Phtalsäure etc. von mir dargestellt worden sind. Durch die am 10. Nov. 1893 eingereichte, am 15. Febr. 1894 ausgelegte Patentanmeldung der Firma Heine und Co. ist die Benutzung dieser Ester zur Isolirung von Terpenalkoholen zum Patent angemeldet worden.

Leipzig, im Febr. 1896. Laborat. von Heine und Co.

Der Benzolkern;

von

W. Vaubel.

VI.

1. Auftreten von m- statt o- und p-Verbindungen.

Bei verschiedenen Substitutionen, bei welchen nur o- und p-Verbindungen zu erwarten gewesen wären, treten häufig als Neben- oder Hauptprodukt m-Körper auf. Auch ein umgekehrtes Verhalten zeigt sich mitunter. Beispiele für dies-Erscheinungen sind folgende Vorgänge:

a) Bei der Nitrirung des Anilins entstehen bekanntlice je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger o- und p-Nitranilin, aber auch die m-Verbindung.[1]) Bei Einwirkung wässriger Salpetersäure bildet sich vorwiegend m-Nitranilin beim Nitriren in conc. Schwefelsäure entsteht ein Gemenge der drei Nitraniline[2]), aus Acetanilid und Benzylidenanilin fast ausschliesslich die p-Verbindung[3]); Benzanilid giebt, mit rauchender Salpetersäure nitrirt, o- und p- neben wenig m-Verbindung. Nach R. Hafner[4]) entsteht beim Nitriren des Anilins in Schwefelsäure um so reichlicher die m-Verbindung,

[1]) E. Bruns, Ber. 28, 1954.

[2]) Hübner, Ann. Chem. 208, 291; Nölting u. Collin, Ber. 17, 262.

[3]) D.R.P. Nr. 72173. Bayer u. Co., Elberfeld.

[4]) Ber. 22, 2902 u. C. N. Collin, Inaug.-Dissert. S. 46, Zürich 1887.

je mehr Schwefelsäure zugegen ist, und bei sehr grossem Ueberschuss fast ausschliesslich. Auch bei der Nitrirung von *α*-Amido-m-xylol $CH_3CH_3NH_2$ (1 3 4) und *β*-Amido-m-xylol $CH_3CH_3NH_2$ (1 3 2) treten derartige m-Nitrosubstitutionsprodukte auf.

b) Hafner untersuchte auch das Verhalten von Anilin und o- und p-Toluidin gegen Chlor und Brom in Gegenwart conc. Salzsäure oder Schwefelsäure. Er fand, dass sich beim Anilin und o-Toluidin in geringer Menge nur die gewöhnlichen Substitutionsprodukte bilden; dagegen machte er die Entstehung von o-Chlor- und o-Brom-p-toluidin ($CH_3 . Cl . NH_2$ 1. 2. 4) aus dem p-Toluidin wahrscheinlich.

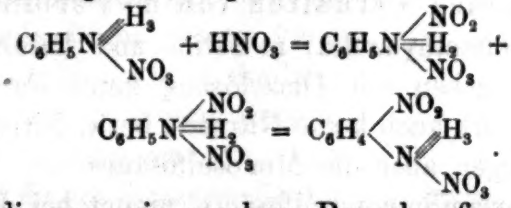
c) Das Dimethylanilin giebt beim Behandeln mit Salpetersäure ca. 80 % m-Nitrodimethylanilin. Ebenso entsteht bei der Sulfurirung des Dimethylanilins in der Hauptsache m-Sulfosäure.

d) Nach den Untersuchungen von Augustin und Post[1]), sowie Andrews[2]) entsteht bei der Behandlung von o-Bromanilin mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure von der Constitution $NH_2 . Br . SO_3H$ 1. 2. 5.

Hafner und Collin suchten die in a) und b) aufgeführten Erscheinungen auf die durch den grossen Ueberschuss überwiegende Wirkung der Säuren zurückzuführen, indem diese alsdann den bestimmenden Einfluss ausübten. So sei die Säure bestrebt, den anderen negativen Substituenten in die m-Stellung einzuführen, da das an die Amidogruppe gebundene Molekül eine feste Stellung im Benzolkerne einnehme. Diese Erklärung kann jedoch nicht für die Nitrirung in wässriger Lösung richtig sein, da doch das Wasser allein keine derartige Wirkung ausüben wird. Auch ist es schwer, sich eine Vorstellung davon zu machen, dass durch Zusatz einer grösseren Menge Säure die Amidogruppe ihren Einfluss verlieren sollte, denn schon bei Anwesenheit einer geringeren Menge von Säure ist es nicht mehr die Amidogruppe, welche substituirend wirkt, sondern die Gruppe $-N\begin{matrix}H_3\\S\end{matrix}$, wobei S ein Säureradical bedeutet. Diese Gruppe hat einen bestimmten Charakter, und ihre Natur wird durch mehr oder weniger Säure kaum beeinflusst werden.

[1]) Ber. 8, 1560. [2]) Das. 13, 2126.

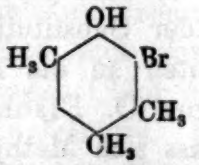
Mir scheint deshalb folgende Annahme viel wahrscheinlicher zu sein. Wie schon Bamberger[1]) für den Nitrirungsprocess und ich für die Bromirung und Einführung der Azogruppe zeigten, ist es zum Theil als völlig feststehend anzunehmen, dass vor der Substitution im Kerne eine Anlagerung des Substituenten an die Amidogruppe stattfindet. Auch dürfte hier die von O. Fischer und G. Hepp[2]) gemachte Beobachtung, dass sich Methylphenylnitrosamin durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure in p-Nitrosomethylanilin umwandelt, Erwähnung verdienen. Wir haben uns also den Vorgang der Substitution in folgender Weise zu denken, wobei ich die Nitrirung als Beispiel benutze.



Wie die von mir gegebene Benzolconfiguration zeigt, vermag die Amidogruppe durch eine einfache Drehung den betreffenden Substituenten nach o- oder p- zu versetzen. Diese Drehung wird nun durch Zusatz einer grösseren Säuremenge erschwert, denn je grösser die Masse, bezw. Menge der umgebenden Moleküle, um so schwieriger ist das zur Seite Drängen derselben. Diese wiederstrebenden Moleküle können aus Wasser oder Säure bestehen, der Effect wird derselbe sein. Deshalb wird unter solchen Umständen die Substitution leichter in m-Stellung stattfinden, da alsdann nur eine kaum merkliche Bewegung nothwendig ist. Unter gewöhnlichen Verhältnissen findet die Substitution in o- und p-Stellung statt, da hierbei die beiden Substituenten, der positive und der negative, besser der gegenseitigen, anziehenden Wirkung Folge leisten können, was besonders einleuchtend ist, wenn wir uns den Sitz der anziehenden Eigenschaften der Amidogruppe in die Wasserstoffatome verlegt denken. — Beim Dimethylanilin tritt dem Anilin gegenüber noch der erschwerende Einfluss der Methylgruppe auf, während in b) und d) sowie auch bei den zwei Xylidinen vielleicht noch das im Kern vorhandene Methyl oder Brom in p- oder o-Stellung hindernd wirken kann.

[1]) Ber. 28, 399. [2]) Das. 19, 2991.

Auf die Fälle, bei denen durch starkes Erwärmen ein abweichendes Verhalten hervorgerufen wird, wie z. B. Pseudocumenol, in Eisessiglösung mit Brom behandelt, in der Kälte regelrecht



liefert, dagegen mit mehr Brom beim Erhitzen ein Dibromid giebt, aber Brom in m-Stellung hat[1]) — will ich vorerst nicht näher eingehen.

2. Auffallendes Verhalten von m-Verbindungen.

a) m-Nitrodimethylanilin, m-Sulfo- und Disulfosäure des Dimethylanilins geben mit Diazolösung keine Farbstoffe, die Disulfosäure liefert auch keine Nitroso-, bezw. Nitroverbindung mit Nitrit, dagegen aber die Monosulfosäure.

b) Dimethylanilinmonosulfosäure nimmt bei der Behandlung mit nascirendem Brom ein Atom schnell auf, ein weiteres langsam. Nach und nach wird noch mehr aufgenommen, jedoch scheint eine Oxydation stattzufinden, da die entstehende schmierige Masse nicht in Natronlauge löslich ist. Dimethylanilindisulfosäure nimmt kein Brom auf, während Dimethylanilin selbst 2 Atome leicht substituirt.

Diese Fälle eines auffallenden Verhaltens von m-Verbindungen lassen sich vielleicht noch vermehren. Die Erklärung bietet keine Schwierigkeiten. Wie ich vorhin ausführte, findet vor der Substitution eine Anlagerung an die Amidogruppe statt. Meine Benzolconfiguration zeigt nun deutlich, dass diese vorherige Anlagerung durch Substituenten in der m-Stellung verhindert oder erschwert werden kann, wodurch alsdann eine Substitution im Kern nur schwer oder gar nicht stattfindet.

3. Die erschöpfende Chlorirung des Benzols und seiner Homologen.[2])

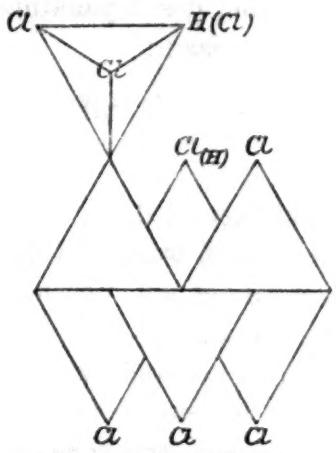
Benzol wird bei der Chlorirung zuletzt in C_6Cl_6 umgewandelt. Aus dem Toluol kann nur ein Heptachlorderivat,

[1]) Vergl. K. Auwers u. J. Marwedel, Ber. 28, 2888 u. Reuter, Ber. 16, 29.

[2]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. 150, 309.

C_7HCl_7, dargestellt werden, und zwar existiren beide möglichen Modificationen, $C_6HCl_4CCl_3$ und $C_6Cl_5CHCl_2$. Wie durch die aus $C_6HCl_4CCl_3$ durch Oxydation entstehende Säure ($\overset{1}{C}OO\overset{2}{H}\overset{3}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{6}{Cl}Cl$) nachgewiesen wird, ist es ein zur Methylgruppe in m-Stellung befindliches Wasserstoffatom, welches nicht durch Chlor ersetzt wird. Versucht man das letzte Wasserstoffatom durch Chlor zu ersetzen, so erfolgt ein Zerfall des Moleküls unter Bildung von C_6Cl_6.

Ehe ich auf das Verhalten der Xylole näher eingehe, will ich erst zu zeigen versuchen, wie das Verhalten des Toluols wiederum eine hübsche Bestätigung meiner Ansicht über die Configuration des Benzols ist. Wie die nebenstehende Figur zeigt, kann das Wasserstoffatom in m-Stellung kaum durch Chlor ersetzt werden, da es an Platz dazu mangelt. Das Gleiche gilt für das Wasserstoffatom der Methylgruppe von $C_6Cl_5CHCl_2$. Vielleicht könnte eine Substitution bei sehr starker Ablenkung der Methylgruppe stattfinden; jedoch müssen wir doch immer die Grösse eines solchen Atoms wie das des Chlors in Rücksicht ziehen.



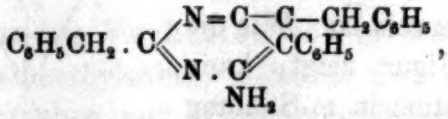
Heptachlortoluol.

Von den Xylolen liefert die o-Verbindung beim Chloriren Tetrachlorxylol, $C_6Cl_4(CH_3)_2$ und $C_6H_4(CHCl_2)_2$, sowie ein Pentachlorxylol $C_6H_4\begin{matrix}CHCl_2\\CCl_3\end{matrix}$. Das m-Derivat giebt die Tetrachlorxylole $\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{2}{Cl}\overset{4}{Cl}\overset{5}{Cl}\overset{6}{Cl}$ und $C_6H_4(CHCl_2)_2$ und der p-Körper $C_6H_4(CHCl_2)_2$ und $C_6H_4(CCl_3)_2$. Bei völliger Chlorirung entsteht auch hier C_6Cl_6. Das Verhalten der Xylole bei der Chlorirung zeigt in gleicher Weise wie das des Toluols, wie gut meine Benzolconfiguration den Thatsachen gerecht wird. Zur näheren Erklärung müsste ich mich auf dieselben Umstände beziehen wie beim Toluol, deshalb verzichte ich, um Wiederholungen zu vermeiden, auf näheres Eingehen. Bemerken will ich noch, dass bei den Bromirungen des Benzols und seiner Homologen sich ein ähnliches Verhalten gezeigt hat, wie bei den Chlorirungen.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

V. G. Herfeldt[1]): Zur Kenntniss der Kyanalkine, insbesondere des Kyanbenzylins.

Das Kyanbenzylin, $C_{24}H_{21}N_3$, zuerst von Wache[2]) aus Benzylcyanid mit Natrium oder mit Natriumäthylat dargestellt, erwies sich zwar nach den Versuchen Wache's als Analogon des Kyanäthins, war demnach als Amidophenyldibenzylmiazin:



aufzufassen; jedoch kannte man das chemische Verhalten desselben noch wenig, so dass ich die nähere Untersuchung dieser Verbindung auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. von Meyer unternahm.

Um Kyanbenzylin in grösseren Mengen zu gewinnen, wurde in einem weithalsigen Autoclaven frisch hergestelltes, vollkommen trocknes Natriumalkoholat mit Benzylcyanid zu einem steifen Brei angerührt, der dann 6—8 Stunden lang auf 160°—170° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten war der Inhalt des Autoclaven vollkommen fest geworden, so dass er nur schwer aus demselben zu entfernen war. Nachdem die Masse in eine Schale gebracht war, blieb dieselbe 2 Tage lang an der Luft stehen, dann war sie so hart geworden, dass sie im Mörser zerkleinert werden konnte. Zur vollkommenen Zersetzung des überschüssigen Natriumalkoholats wurde sie dann in Wasser eingetragen; nach dem Filtriren aus Alkohol umkrystallisirt, war dieselbe rein und lieferte in guter Ausbeute die gleichen rein weissen, verfilten Nadeln, die bei 106° schmolzen.[3])

---

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verf. (Erlangen 1895.)

[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 256.

[3]) Ich benutzte anfänglich zu den Schmelzpunktsbestimmungen den Roth'schen Apparat und fand damit constant den Schmelzp. 96° für Kyanbenzylin, so dass ich längere Zeit glaubte, es läge eine Isomerie

Eine Stickstoffbestimmung ergab die richtige Zusammensetzung:

	Gefunden:	Berechnet:
N	12,05	11,97 %.

Einwirkung von Brom und Chlor auf Kyanbenzylin.[1])

Bei dieser Reaction konnten als Substitutionsprodukte nur die Monohalogenderivate erhalten werden; zunächst bilden sich wenig beständige Additionsprodukte. (Brom erzeugt in Eisessiglösung des Kyanbenzylins rothe Krystalle, die Brom aushauchen, um schliesslich ein etwas stabileres Produkt: $C_{24}H_{21}N_3 . Br_2$ zu bilden.)

Das Monobromkyanbenzylin: $C_{24}H_{20}BrN_3$, aus Alkohol in kleinen weissen Krystallen erhältlich, wird durch Erhitzen von Kyanbenzylin in der doppelten Menge Eisessig mit 1 Mol. Brom unter Zusatz von conc. Salzsäure auf 100° (im Druckkolben) erhalten. Die entfärbte Lösung liefert durch Eingiessen in Wasser die erwartete Verbindung:

	Gefunden:	Berechnet:
N	9,87	9,76 %
Br	18,65	18,64 „.

Durch Erhitzen derselben mit conc. Salzsäure auf 140° (im Rohr) wird unter Abspaltung von Ammoniak Wasser aufgenommen, so dass Bromoxyphenyldibenzylmiazin:

$$C_{24}H_{18}BrN_2(OH),$$

entsteht. Dasselbe ist undeutlich krystallinisch, schmilzt bei 120°; nach einer Analyse enthielt es 6,66 % N, während 6,5 % berechnet sind.

Chlorkyanbenzylin.

Kyanbenzylin wurde in der 5—6 fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst; dann in raschem Strome Chlor eingeleitet.

---

vor; besonders da die daraus mit Salzsäure hergestellte Oxybase den richtigen Schmelzp. 180° zeigte. Zuletzt klärte sich der Irrthum auf, als in einem einfachen Rührapparat das von mir dargestellte Kyanbenzylin den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Durchgängig lagen die Schmelzpunkte bis 150° zu niedrig, während die von 160° an beobachteten stimmten.

[1]) Bezüglich des Verhaltens anderer Kyanalkine gegen Halogene vergl. dies. Journ. [2] **26**, 355; **30**, 145 flg.; **31**, 369.

Sofort beginnt die Ausscheidung eines dicken Krystallbreies, so dass noch mehr des Lösungsmittels zugesetzt werden musste. Nach längerem Einleiten entwich Chlorwasserstoff. Die Masse, die sich merklich erwärmt hatte, wurde dann noch mit Ligroïn verdünnt und abfiltrirt. Der feste Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen und zur Reinigung mehrere Mal aus demselben umkrystallisirt. Schliesslich blieben schwach gelb gefärbte Krystalle von wenig charakteristischer Form zurück, die den Schmelzp. 65° hatten, es lag das Monochlorsubstitutionsprodukt vor.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_3Cl$:	Gefunden:
N	10,82	10,96 %
Cl	9,23	9,30 „.

Kyanbenzylin und Jodmethyl wirken schon bei 100° im Einschlussrohr glatt auf einander ein, so dass sich aus gleichen Molekülen beider das hellgelbe Additionsprodukt: $C_{24}H_{21}N_3 . CH_3J$ bildet (aus 5 Grm. Kyanbenzylin wurden 7,2 Grm. statt 7,02 Grm. erhalten). Dasselbe enthielt 25,47 % J; obiger Formel entsprechen 25,75 %.

Die freie Base (das Methylkyanpenzylin) liess sich in fassbarer Form nicht gewinnen, wohl aber ihr Chloroplatinat, welches, auf verschiedene Art dargestellt, bräunliche Krystalle bildete und der erwarteten Zusammensetzung:

$$[C_{24}H_{20}(CH_3)N_3 . HCl_2] . PtCl_4,$$

entsprach.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pt	17,07	17,35	17,5 %
Cl	18,65	18,8	— „.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf die oben (S. 247, Note) erwähnte Oxyverbindung und Behandeln des Produktes mit Kalilauge gelang es, ihr Methylderivat: $C_{24}H_{18}(CH_3)N_2OH$, in weissen Nadeln von 135° Schmelzpunkt zu gewinnen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,91	82,05 %
H	6,01	6,24 „
N	7,65	7,62 „.

Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid auf Kyanbenzylin und andere Kyanalkine.

In Benzollösung vereinigen sich gleiche Moleküle Kyanbenzylin und Säurechlorid zu in Nadeln gut krystallisirenden Verbindungen. Die mit Acetylchlorid erhaltene schmilzt bei 116°, die mit Benzoylchlorid bei 129°.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3 . CH_3COCl$:		Gefunden:
N	9,72	9,8 %
Cl	8,26	8,2 „ .

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3 . C_6H_5COCl$:		Gefunden:
N	8,53	8,62 %.

Beim Versuche, das Acetyl-, resp. Benzoylkyanbenzylin darzustellen, wurde stets unter Abspaltung der Säuren Kyanbenzylin erhalten.

Kyanäthin, sowie Kyanpropin, in ganz gleicher Weise mit Acetylchlorid (in Benzollösung) behandelt, lieferten ebenfalls Additionsprodukte, die jedoch auf 1 Mol. Chlorid 2 Mol. Kyanalkin enthielten.

Das Kyanäthin-Acetylchlorid[1]: $(C_9H_{15}N_3)_2 . CH_3COCl$, schmilzt bei 142°.

	Berechnet:	Gefunden:	
N	20,56	20,52	20,42 %
Cl	8,69	8,7	— „ .

Das Kyanpropin-Acetylchlorid:

$$(C_{12}H_{21}N_3)_2 . CH_3COCl,$$

bildet Krystalle von 210° Schmelzpunkt.

	Berechnet:	Gefunden:	
N	17,02	17,5	16,8 %.

Kurz erwähnt sei das Additionsprodukt aus Kyanbenzylin und Phenylisocyanat: $C_{31}H_{26}N_4O = C_{24}H_{19}N_2NH . CONHC_6H_5$; dasselbe entsteht am besten in Benzollösung bei gelinder Wärme und scheidet sich in Krystallen von 162° Schmelzpunkt aus.

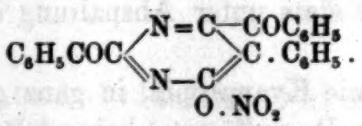
	Berechnet:	Gefunden:	
C	79,14	78,96 %	
H	5,53	5,63 „	
N	11,91	11,9	11,99 %.

[1]) Die Benzoylverbindung, schlecht krystallisirend, scheint nach den Analysen analog zusammengesetzt.

Durch ernergische Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyanbenzylin, resp. auf die zuerst entstehende Oxyverbindung einen Körper analog dem aus Kyanäthin erhaltenen[1]) zu gewinnen, gelang nicht. Dagegen bildet sich ein sauerstoffreiches, sehr schwer zu reinigendes Produkt in gelben, verfilzten Nadeln von 210° Schmelzpunkt von der muthmasslichen Zusammensetzung: $C_{24}H_{15}N_3O_5(+\frac{1}{2}H_2O)$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,36	66,45 %
H	3,92	3,93 „
N	9,66	9,22 „.

Vielleicht ist die Constitution dieser Verbindung die folgende:



Versuche, aus Kyanbenzylin durch nascirenden Wasserstoff (Natrium in alkoholischer Lösung) eine wasserstoffreichere Verbindung zu gewinnen, haben ein bestimmtes Resultat nicht ergeben.

Dresden, Mai 1895.

VI. Fr. Brüggemann: Ueber Derivate des Veratrols.[2])

Die folgenden Versuche sollten zur Ergänzung unserer Kenntnisse von den Abkömmlingen des Veratrols dienen; es handelte sich um die Untersuchung der Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure auf das Veratrol, sowie um die Wechselwirkung des letzteren mit Benzoyl- und Acetylchlorid, sowie Phenylsenföl in Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Das Veratrol von ausgezeichneter Qualität war freundlicher

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 39, 276.

[2]) Auszug aus des Verf. Inagural-Dissert. (Heidelberg 1895). — Die Versuche mit Phenylsenföl und Veratrol (S. 254) wurden im Heidelberger Universitätslaboratorium auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Gattermann ausgeführt.

Weise von der chemischen Fabrik von Heyden Nachf. (Radebeul) zur Verfügung gestellt.

Einwirkung von Chlor auf Veratrol.

Tetrachlorveratrol: $C_6Cl_4(OCH_3)_2$.

In Veratrol, das im gleichen Gewicht Vierfach-Chlorkohlenstoff gelöst war, wurde Chlor bis zur Uebersättigung mehrere Stunden lang, zuletzt unter Erhitzen, eingeleitet. Das von CCl_4 befreite Produkt erstarrte krystallinisch und konnte durch Destillation unter stark vermindertem Druck bei 180° bis 200° als Oel, das zu weissen Drusen erstarrte, gewonnen werden. Aus Alkohol schied es sich in langen, weissen Nadeln von 88° Schmelzp. aus.

	Berechnet für $C_6Cl_4(OCH_3)_2$:	Gefunden:
Cl	51,45	51,44 %.

Mit überschüssiger conc. Schwefelsäure erhitzt, geht das Tetrachlorveratrol in das ebenfalls noch unbekannte Tetrachlorguajacol über, das, durch Wasser abgeschieden und aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 185°—186° schmilzt.

	Berechnet für $C_6Cl_4\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}$:	Gefunden:
C	32,06	31,90 %
H	1,53	1,69 „ .

Brom und Veratrol.

Durch Einwirkung von Bromdämpfen auf eine Lösung des Veratrols in CCl_4 entsteht wesentlich das schon von Merck erhaltene Dibromveratrol (Schmelzp. 92°—93°); daneben scheint aber ein isomeres, in Alkohol leichter lösliches gebildet zu werden (glänzende Blättchen).

Durch Eintragen von überschüssigem Brom in eine Lösung von Veratrol in conc. Schwefelsäure (Veratrolmonosulfonsäure) beginnt nach gelindem Erwärmen lebhafte Entwicklung von HBr. Schliesslich wird die Masse mit Aether behandelt, aus dem sich Tetrabromveratrol in weissen, bei 118° schmelzenden Nadeln ausscheidet.

	Berechnet für $C_6Br_4(OCH_3)_2$:	Gefunden:
Br	70,5	70,90 %.

Auch aus dem Dibromveratrol wird mittelst der nöthigen Menge Brom dasselbe Tetrabromveratrol gebildet. Die Ueberführung beider Bromderivate in solche des Guajacols mittelst Schwefelsäure gelang nicht.

Dijodveratrol: $C_6H_2J_2(OCH_3)_2$, durch Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Veratrollösung bereitet, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln von 125° Schmelzp.

	Berechnet:	Gefunden:
C	24,70	24,98 %
H	2,06	2,14 „.

Veratrol und Salpetersäure.

Unter guter Kühlung wurde Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. der Lösung des Veratrols in conc. Schwefelsäure tropfenweise zugefügt; das mit Wasser ausgefällte Produkt krystallisirt aus Alkohol in derben, gelbbraunen Nadeln von 127°—128° Schmelzp. und erweist sich als Dinitroveratrol(α): $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	42,11	42,02 %
H	3,51	3,82 „
N	12,27	12,34 „.

Durch Erhitzen des bekannten Mononitroveratrols mit conc. Salpetersäure im Einschlussrohr wurde ebenfalls ein Dinitroveratrol (β) erhalten, das lange, hellgelbe Nadeln bildet und den gleichen Schmelzpunkt, wie das obige besitzt: 127°, dennoch diesem isomer zu sein scheint. Die Löslichkeit beider in 95procent. Alkohol erwies sich, wie folgt, verschieden:

100 Ccm. Alkohol lösten bei 15° 0,3892 Grm. α-Dinitroveratrol,
100 „ „ „ „ 15° 0,2660 „ β- „ .

Die β-Verbindung ist wahrscheinlich mit dem Merck'schen Dinitroveratrol identisch. — Versuche, ein Tri- oder Tetra-Nitroveratrol darzustellen, führten zu keinem brauchbaren Ergebniss. Mononitroveratrol löst sich in heisser, conc. Schwefelsäure unter Bildung einer Monosulfonsäure, wie durch Analyse ihres Baryumsalzes, das dunkelrothbraune Nadeln bildet, erwiesen wurde.

Veratrol und Benzoylchlorid (Acetylchlorid) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

In einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 10 Grm. Aluminiumchlorid und eben soviel Schwefelkohlenstoff gebracht, und dann ein Gemisch von je 10 Grm. Veratrol und Benzoylchlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Zunächst erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction. Erst nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade trat eine allmähliche Reaction ein. Nach 12stündigem Stehen wurde in sehr kleinen Mengen Wasser hinzugefügt, um die Doppelverbindung von Benzoylveratrol und Aluminiumchlorid zu zersetzen. Darauf wurde, als auf weiteren Zusatz von Wasser keine Reaction mehr eintrat, ca. $^1/_4$ Stunde lang Wasserdampf in die Mischung geleitet, um Schwefelkohlenstoff, Benzoylchlorid und nicht umgesetztes Veratrol zu entfernen. Dann wurde, nachdem die graubraune Masse wiederholt mit Wasser nachgewaschen war, sehr verdünnte Natronlauge hinzugefügt und abermals Dampf eingeleitet. Nach dem wiederholten Waschen mit Wasser wurde die graue Masse, die allmählich fest geworden war, in Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich weisse Nadeln in Büscheln ab, die bei 99° schmelzen.

Die so gewonnene Verbindung ist Benzoylveratrol:

$$C_6H_3(OCH_3)_2 . COC_6H_5.$$

	Gefunden:	Berechnet:
C	74,38	74,00 %
H	5,78	5,67 „.

Auch ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff erhält man eine gute Ausbeute an Benzoylveratrol. — Als Keton reagirt dieses leicht mit Phenylhydrazin unter Bildung des Phenylhydrazons: $C_6H_3(OCH_3)_2 . C(N_2HC_6H_5) . C_6H_5$. Man erhitzt die alkoholische Lösung der Benzoylverbindung mit überschüssigem essigsauren Phenylhydrazin, versetzt mit Wasser bis zur Trübung und kocht nochmals auf; allmählich scheiden sich feine Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 174° schmelzen.

	Berechnet für das Hydrazon:	Gefunden:
N	8,43	8,46 %.

Ein analoges Condensationsprodukt in genügender Reinheit mittelst Acetylchlorid aus Veratrol und Aluminiumchlorid zu gewinnen, gelang nicht.

Guajacol: $C_6H_4{}^{OCH_3}_{OH}$ wird durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in seinen Benzoylester verwandelt; eine weitere Ketonisirung war nicht zu beobachten. Das erhaltene Benzoylguajacol: $C_6H_4{}^{OCH_3}_{OCOC_6H_5}$, bildet Krystalle von 57° Schmelzpunkt.

	Gefunden:	Berechnet:
C	73,68	73,56 %
H	5,26	5,10 „ .

Veratrol, Phenylsenföl und Aluminiumchlorid reagiren (ohne Lösungsmittel) leicht auf einander; durch langsames Eintragen des Chlorids in das Gemisch der beiden ersteren sorgt man dafür, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt. Das Rohprodukt wird in kaltes Wasser eingetragen, worauf es erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es feine, verfilzte, gelbe Nadeln von 159° Schmelzpunkt und stellt nach dem Schwefelgehalt das erwartete Thioanilid des Veratrols: $C_6H_3(OCH_3)_2.CS.NHC_6H_5$ dar.

S, berechnet: 11,75 %, gefunden 11,55 % und 12,15 %.

Durch Oxydation mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung geht es muthmasslich in die Verbindung:

$$C_6H_3(OCH_3)_2C\overset{N}{\underset{S}{<}}>C_6H_4$$

(Nadeln von 132° Schmelzp.) über. — Jod entschwefelt das Thioanilid in alkoholischer Lösung, so dass das Anilid der Veratrumsäure: $C_6H_3(OCH_3)_2CONHC_6H_5$, entsteht. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln von 154° Schmelzpunkt. (Gefunden N = 5,35 %, berechnet 5,45 %).

Durch Verseifen mit Sodalösung (im Rohr bei 230°) spaltet sich das Thioanilid in Anilin, Schwefelwasserstoff nnd Veratrumsäure:

$$C_6H_3(OCH_3)_2CS.NHC_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5NH_2 + H_2S + C_6H_3(OCH_3)_2COOH.$$

Herrn Michael zur Erwiderung;

von

C. Liebermann.

In Bd. 52 dieses Journals hat A. Michael in mehreren Abhandlungen über Alloïsomerie 20 Regeln aufgestellt, welche die Gesetzmässigkeiten zusammenfassen sollen, die in dieser Verbindungsgruppe herrschen. Mit einigen meiner Beobachtungen, die sich seinen Regeln nicht ganz unterordnen wollen, findet er sich dabei in folgender Fussnote ab:

1. „Nach Liebermann und Scholz (Ber. 25, 950) wird die höher schmelzende β-Bromzimmtsäure durch Reduction in Allozimmtsäure verwandelt, wonach man sie als eine maleïnoïde Säure ansehen könnte. Ich bin trotzdem der Meinung, dass wir eigentlich erst in den Anfängen unserer Kenntniss der alloïsomerischen Verhältnisse in der Zimmtsäurereihe stehen und dass man vor der Hand die bei 159° schmelzende Bromzimmtsäure als eine fumaroïde Modification ansehen sollte. — 2. Liebermann und Scholz (Ber. 25, 951) haben die bei 132° schmelzende β-Bromzimmtsäure nicht auffinden können und Liebermann (Ber. 28, 135) glaubt, dass man diese Säure von der Liste bekannter Verbindungen streichen sollte. Ich sehe keinen Grund dafür, mir scheint es viel eher, dass diese Chemiker entweder nicht der von Browne und mir angegebenen Vorschrift genau gefolgt sind, oder dass sie in einem Irrthum befangen sind. — 3. Als neu beschreibt Liebermann (Ber. 27, 135) die Reduction von α-Bromzimmtsäure zu Zimmtsäure, obwohl diese Thatsache schon längst (Michael, dies. Journ. [2] 35, 357) beschrieben worden ist. — 4. Was die Liebermann'schen Configurationen der Zimmtderivate betrifft, so bedürfen seine Annahmen keiner Discussion, denn jedermann der die betreffenden Isomerieverhältnisse kennt, wird ersehen, dass dieselben unbegründet sind."

Die einzelnen Sätze habe ich numerirt, um sie im Folgenden kurz zu beantworten.

ad 1. Auf die „Meinung" des Hrn. Michael scheint es mir hier doch wenig anzukommen. Wenn Hr. Michael, wie er es thut, die Allozimmtsäure als maleïnoïde Form anerkennt, so giebt es, meiner Ansicht nach, doch kein schlagenderes Verfahren, diese Zugehörigkeit der „β-Bromzimmtsäure" (Phenylpropiolsäurehydrobromid vom Schmelzp. 159°) zur Allozimmtsäure zu beweisen, als ihre von mir und Scholz ausgeführte nahezu glatte Resubstitution zu Allozimmtsäure, zumal eine Umwandlung von etwa zuerst entstandener Zimmtsäure in

Allozimmtsäure bisher nie beobachtet worden ist. Solange also meine Versuche nicht als unrichtig widerlegt sind, haben für mich, diesem starken Beweise gegenüber, Michael's entgegenstehende Regeln keine Bedeutung.

ad 2. Erlenmeyer giebt neuerdings (Ann. Chem. 287, 20) an, auch die zweite β-Bromzimmtsäure Michael's, vom Schmelzp. 134°, erhalten zu haben. Aus der Abhandlung ist nicht ersichtlich, ob die Säure auch analysirt worden ist. Was Scholz und ich seiner Zeit von niedriger schmelzender Säure erhalten hatten, war nie ganz reine Substanz und konnte daher leicht im Schmelzpunkt herabgedrückt sein. Mein Widerspruch gegen die Existenz der zweiten Säure Michael's war übrigens kein absoluter, wie die Worte „wohl vorläufig . . . . zu streichen" genugsam zeigen.

ad 3. Herr Michael wundert sich, dass ich ohne einen früheren Versuch von ihm zu citiren, die Reduction der α-Bromzimmtsäure (zu Zimmtsäure) von Neuem ausgeführt habe. Für mich konnte aber Michael's Versuch deshalb nicht besonders massgebend sein, weil Michael bei dem gleichzeitigen Versuch mit Allo-α-bromzimmtsäure, der ihm bei sorgfältigerer Ausführung die damals noch unbekannte Allozimmtsäure hätte in die Hände spielen müssen, nichts weiter gefunden hatte, als dass die aus beiden Verbindungen durch Resubstitution entstehenden bromfreien Säuren kleine Verschiedenheiten zeigten, nach denen man „nicht bestimmt aussprechen konnte, dass isomere Säuren vorlagen." Michael beobachtete lediglich kleine Unterschiede im Glanz und Habitus der Krystalle; während, wie ich später zeigte, Zimmtsäure und Allozimmtsäure in allen Löslichkeitsverhältnissen, im Schmelzpunkt u. A. total von einander verschieden sind. Daher musste ich mich durch einen neuen Versuch überzeugen, dass die bei 131° schmelzende α-Bromzimmtsäure bei der Reduction lediglich Zimmtsäure gäbe.

ad 4. Diese Bemerkung Michael's ist mir nur deshalb interessant, weil ihm dabei das kleine Unglück zugestossen ist zu übersehen, dass er die meisten der „Konfigurationen", welche ich für die Zimmtsäuren und deren Derivate aufgestellt habe, als die seiner Meinung nach richtigen, in seine tabellarische Uebersicht (S. 349—350) aufgenommen hat.

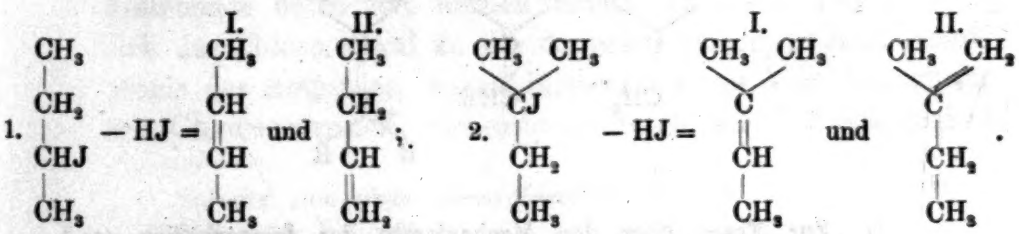
Ueber die Einwirkung von Brom auf tertiäre Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$;

von

Wl. Ipatiew.

Die gewöhnliche Methode, von Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n+1}OH$ zu Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe zu gelangen, besteht bekanntlich darin, dass man zunächst Monohaloïdderivate $C_nH_{2n+1}X$ darstellt, dieselben mittelst alkoholischer Kalilösung in Aethylenkohlenwasserstoffe C_nH_{2n} überführt, zu letzteren 1 Mol. Brom addirt und von den erhaltenen Dibromiden $C_nH_{2n}Br_2$ mit Hülfe von weingeistigem Alkali 2 Mol. Bromwasserstoff entzieht, wobei der gesuchte Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-2} entsteht.

Wenn man die einzelnen Phasen einer solchen Synthese näher betrachtet, sieht man, dass die Abspaltung von Elementen der Haloïdwasserstoffe aus den Alkylhaloïdverbindungen und ebenso auch die Addition von Brom zu den Aethylenkohlenwasserstoffen nicht immer genügend glatt stattfinden, nicht in der erwarteten Richtung vor sich gehen, und dass dadurch die Ausbeute an dem darzustellenden Kohlenwasserstoff beträchtlich vermindert wird. In der That haben Wagner's Versuche[1]) gezeigt, dass die Regel von Saytzew über die Abspaltung der Haloïdwasserstoffe aus den Alkylhaloïdverbindungen nur die vorwaltende Richtung der Reaction angiebt, dass aber daneben auch eine Abspaltung in anderer Richtung stattfindet. Beispielsweise entstehen aus dem Jodür des secundären Butylalkohols unter Einwirkung von weingeistigem Alkali zwei verschiedene Butylene, und ebenso giebt das Jodür des Dimethyläthylcarbinols unter diesen Bedingungen zwei Amylene: das Trimethyläthylen und das unsymmetrische Methyläthyläthylen:



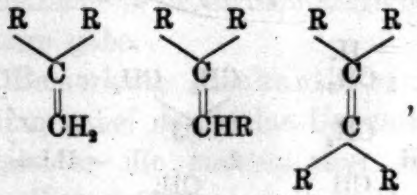
[1]) Ber. 21, 1235 u. ff.

In beiden Fällen ist die Hauptreaction diejenige, welche die Produkte I giebt. Die doppelte Richtung der Reaction wird von Faworsky[1]) dadurch erklärt, dass das mit Jod verbundene Kohlenstoffatom einerseits mit einer Methylgruppe, andererseits mit einer Methylengruppe direct verbunden ist, also mit zwei Gruppen, welche nach ihrer Hydrogenisation einander ähnlich sind. Die Abspaltung von Jodwasserstoff geschieht hauptsächlich auf Kosten des Wasserstoffes der Methylengruppe und nur theilweise wird der Wasserstoff dazu aus der Methylgruppe genommen. Wenn aber das mit Jod verbundene Kohlenstoffatom zwischen den Gruppen CH und CH_3 liegen würde, so müsste nach seiner Ansicht die Reaction nur in einer Richtung vor sich gehen, auf Grund der verschiedenen Hydrogenisation dieser beiden Gruppen.

Die Frage bleibt leider noch unentschieden, aber auch das vorhandene Material ist schon genügend, um bei der Abspaltung von Haloïdwasserstoffen aus Haloidderivaten der Alkohole mittelst weingeistigem Alkali auf die doppelte Richtung dieser Reaction Rücksicht nehmen zu müssen.

In weit grösserem Maasse muss die Reaction, welche bei der Verbindung eines Aethylenkohlenwasserstoffs mit Haloïden vor sich geht, in Betracht genommen werden, denn hier sind die Abweichungen von dem normalen Verlauf der Reaction schon bedeutend grösser. Die Einwirkung von Chlor auf Aethylenkohlenwasserstoffe ist umständlich und eingehend von Lwow, Scheschukow, Chupotsky und Kondakow studirt worden. Aus ihren Arbeiten lassen sich folgende Schlüsse über die Reaction zwischen Chlor und den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ziehen:

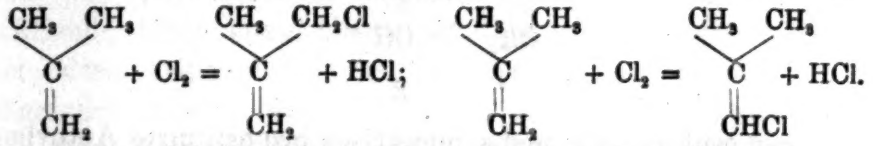
1. Die Kohlenwasserstoffe, welche eine der folgenden Constitutionen haben:



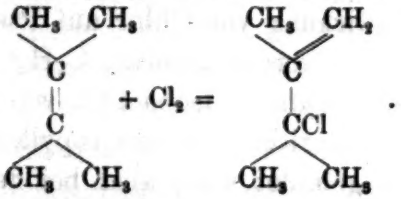
[1]) „Zur Frage über den Mechanismus der Isomerisation etc.“ (Dissertation), December 1891 (russisch).

geben bei der Bearbeitung mit Chlor unter den verschiedenartigsten Bedingungen keine Grenzchloride $C_nH_{2n}Cl_2$, sondern ausschliesslich ungesättigte Chlorüre $C_nH_{2n-1}Cl$, wobei die Reaction unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff erfolgt.

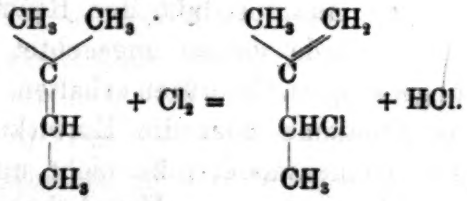
Scheschukow[1]) erhielt beim Chloriren des Isobutylens, ungeachtet der verschieden modificirten Bedingungen der Reaction, stets nur das Isobutenylchlorid und das Isocrotylchlorid.



Chupotsky erhielt bei der Einwirkung von Chlor auf Tetramethyläthylen ebenfalls ein ungesättigtes Chlorür:



Kondakow[2]) endlich erhielt beim Chloriren des Trimethyläthylens das Chlorür C_5H_9Cl:



Der Grund, weshalb beim Chloriren der genannten Kohlenwasserstoffe keine Dichloride, sondern nur ungesättigte Monochlorüre gebildet werden, bleibt in diesen Untersuchungen unaufgeklärt. M. Lwow[3]) vermuthet, dass die Reaction des Chlors in diesen Fällen als eine wenigstens aus zwei Phasen bestehende betrachtet werden muss. In erster Phase lagert sich das Chlormolekül an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome des Aethylens, worauf in zweiter Phase eine Abspaltung von Chlorwasserstoff, vielleicht in Folge der Unbeständigkeit

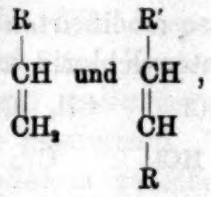
[1]) Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 16, 478.
[2]) Ber. 18, Ref. 660.
[3]) Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 16, 509.

der gebildeten Dichloride, erfolgt, und ein ungesättigtes Monochlorür entsteht:

I. $C_nH_{2n} + Cl_2 = (C_nH_{2n}Cl_2)$.

II. $(C_nH_{2n}Cl_2) = C_nH_{2n-1}Cl + HCl$.

2. Kohlenwasserstoffe der Constitution:



d. h. monosubstituirte und symmetrisch bisubstituirte Aethylenkohlenwasserstoffe geben bei der Einwirkung von Chlor Dichloride, $C_nH_{2n}Cl_2$, ohne Entwicklung von Chlorwasserstoff. In der That, bei der Einwirkung von Chlor auf Pseudobutylen erhielt Scheschukow[1]) nur das Dichlorid, $C_4H_8Cl_2$, ohne dass eine Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet wurde. Kondakow[2]) fand, dass beim Chloriren des Isopropyläthylens nur ein Dichlorid, $C_5H_{10}Cl_2$ gebildet wird, aber bei der Bearbeitung des Propyläthylens[3]) und des symmetrischen Methyläthyläthylens mit Chlor war eine Chlorwasserstoffentwicklung bemerkbar, und obgleich das Hauptprodukt der Reaction ein Dichlorid, $C_5H_{10}Cl_2$, war, wurde dessen ungeachtet auch eine geringe Menge von ungesättigten Chlorüren erhalten. Auf diese Weise ist diese letztere Annahme über die Einwirkung von Chlor auf die erwähnten Kohlenwasserstoffe nicht unbedingt zutreffend, denn nach den Versuchen von Kondakow werden nicht von allen diesen Kohlenwasserstoffen ausschliesslich Dichloride gebildet, sondern es entstehen in einigen Fällen neben den Dichloriden auch ungesättigte Monochlorüre.

Es ist also nicht immer die Möglichkeit gegeben, zu Aethylenkohlenwasserstoffen 1 Mol. Chlor zu addiren und eine gute Ausbeute des Dichlorids, welches zur Synthese eines Acetylenkohlenwasserstoffs dienen kann, zu erhalten.

Ganz verschieden davon erfolgt die Reaction der Aethylenkohlenwasserstoffe mit einem anderen Haloïd — nämlich mit

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 16, 474.

[2]) Ber. 21, Ref. 439. [3]) Das. 24, 92.

Brom. Durch zahlreiche Versuche ist es unzweifelhaft festgestellt, dass das Brommolekül zu den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen tritt, und in keinem einzigen Falle ist die Bildung ungesättigter Bromüre beobachtet worden. Worin der Grund eines so verschiedenen Verhaltens dieser beiden Haloïde liegen kann, ist bis jetzt unberührt geblieben. Der Versuch von Kondakow[1]), dasselbe durch die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften beider Haloïde zu erklären, trägt noch nichts zur Beantwortung dieser Frage bei, denn seine Arbeit ist bei weitem noch nicht beendet. Eigentlich müsste das aus einem Aethylenkohlenwasserstoff und Brom entstehende Produkt die Zusammensetzung $C_nH_{2n}Br_2$ haben, aber auch die vorhandenen Untersuchungen dieser wichtigen Reaction zeigen schon, dass es nicht ganz der Fall ist. Allgemein wurde anerkannt, dass die Zusammensetzung des aus Brom und einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} entstehenden Bromids $C_nH_{2n}Br_2$ sein muss, und als Bestätigung dessen wurde angeführt, dass der Kohlenwasserstoff eine der Formel $C_nH_{2n}Br_2$ entsprechende Gewichtsmenge Brom absorbirt. Allein auf Grund der eingehenden Untersuchung von Faworsky[2]) muss man zugeben, dass nicht alles dabei entstehende Bromür die Formel $C_nH_{2n}Br_2$ hat, sondern dass die Einwirkung von Brom auf Aethylenkohlenwasserstoffe complicirter ist, als es auf den ersten Blick scheinen könnte. Faworsky untersuchte näher die Addition von Brom zu Trimethyläthylen, welches aus dem Jodür des Dimethyläthylcarbinols mittelst weingeistigem Alkali dargestellt war. Zu diesem Kohlenwasserstoff wurde unter Abkühlung mit Eiswasser Brom bis zur bleibenden Färbung zugesetzt. 170 Grm. des Bromürs wurden unter einem Druck von 30 Mm. fractionirt, wobei folgende Fractionen erhalten wurden:

1.	40°— 64° . . .	18 Grm.
2.	61°— 66° . . .	80 „
3.	66°—125° . . .	37 „
4.	Ueber 125° . . .	21 „
		156 Grm.

[1]) Ber. 24, 929.

[2]) „Zur Frage über den Mechanismus der Isomerisation etc." (russ. Dissert.).

Es erwies sich weiter, dass die erste Fraction hauptsächlich das tertiäre Amylbromid $C_5H_{11}Br$ enthielt, die zweite aus reinem Amylendibromid $C_5H_{10}Br_2$ bestand und die dritte Tribrompentan $C_5H_9Br_3$ enthielt. Wie aus den Resultaten der Destillation zu ersehen ist, wurden dabei nur 80 Grm. des erforderlichen Amylendibromids $C_5H_{10}Br_2$ erhalten, was eine Ausbeute von gegen 47 % des Rohbromids ausmacht.

Auf welche Weise das Brom sich mit Kohlenwasserstoffen anderer Constitution verbindet, d. h. mit solchen, welche normale Radicale oder Isoradicale enthalten, symmetrisch oder asymmetrisch bisubstituirt sind u. s. w., diese Frage ist bis jetzt noch ganz unerörtert, und es lässt sich nur vermuthen, dass auch in diesen Fällen die Reaction nicht ganz regelmässig gehen wird. Aber auch auf Grund der Untersuchung des Trimethyläthylens kann man schon voraussagen, dass mit trisubstituirten Aethylenkohlenwasserstoffen das Brom drei verschiedene Produkte geben wird und dass die Ausbeute des darzustellenden Dibromids keine grosse sein wird.

Die Ausbeute der Acetylenkohlenwasserstoffe wird folglich bei der üblichen Methode stark beeinträchtigt, einerseits dadurch, dass die Abspaltung der Haloïdwasserstoffe von den Haloïdhydrinen der Alkohole in zwei verschiedenen Richtungen erfolgt und man deshalb keinen einheitlichen Aethylenkohlenwasserstoff erhält, andererseits aber auch in Folge der unbefriedigenden Addition des Broms und noch mehr des Chlors zum letzteren. Das war der Grund, welcher mich bewog, nach einer anderen Darstellungsweise von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}OH$ zu suchen. Zum Theil ist es mir auch gelungen, diese Frage hinsichtlich der Synthese von Kohlenwassserstoffen, welche sich aus tertiären Alkoholen darstellen lassen, zu lösen. Die Methode besteht in unmittelbarer Einwirkung von Brom auf tertiäre Alkohole. Diese Arbeit ist mir von A. Faworsky vorgeschlagen worden, dem ich auch hierbei meinen herzlichen Dank für das Thema und für die zahlreichen Rathschläge, welche er mir während der Arbeit mit grosser Bereitwilligkeit gegeben hatte, ausdrücke.

Einwirkung von Haloïden auf fette Alkohole. Die Einwirkung von Chlor und Brom auf fette Grenzalkohole gehört zu den bis jetzt noch wenig untersuchten Reactionen. Es ist noch nicht gelungen, mit Bestimmtheit den Mechanismus dieser Reaction festzustellen, was natürlich ihrer Complicirtheit zuzuschreiben ist. Aber auch auf Grund der bekannten Thatsachen kann man schon einige Regelmässigkeiten hinsichtlich der entstehenden Produkte constatiren und die complicirte Reaction zum Theil in einzelne Phasen zergliedern.

Die Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol wurde zuerst von Liebig[1]) untersucht, welcher dabei das Chloral gewann. Die einfachste Erklärung der Reaction wäre die, dass die Bildung des Chlorals durch die oxydirende Wirkung des Chlors bedingt wird und dass die Reaction dabei in zwei Phasen verläuft: die erste Phase würde in der Entziehung von zwei Wasserstoffatomen von dem mit Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatom bestehen, wobei Aldehyd und Chlorwasserstoff gebildet werden:

$$CH_3—CH_2—OH + Cl_2 = CH_3—COH + 2\,HCl$$

und in der zweiten Phase würde das Chlor auf den gebildeten Aldehyd metaleptisch einwirken und den Trichloraldehyd bilden:

$$CH_3—COH + 3\,Cl_2 = CCl_3—COH + 3\,HCl.$$

Eingehendere Erklärungen dieser Reaction sind von Lieben[2]) und Würtz[3]) gegeben worden, welche dieselbe als in vier Phasen vor sich gehend betrachteten; die Erklärungen dieser beiden Chemiker sind übrigens wenig mit einander übereinstimmend. Bei der Einwirkung von Chlor auf den auf 0° abgekühlten Isobutylalkohol bilden sich, wie Versuche von Brochet[4]) zeigen, zwei Schichten: die obere besteht aus Salzsäure, unverändert gebliebenem Alkohol und monochlorirtem Aldehyd $(CH_3)_2CCl—COH$, die untere Schicht enthält Dichlorisobutyläther, welcher sich nach folgender Reaction bildet:

$$(CH_3)_2CCl—COH + (CH_3)_2CH—CH_2OH + HCl = (CH_3)_2CCl—CHCl—O—C_4H_9 + H_2O.$$

---

[1]) Ann. Chem. **1**, 189.
[2]) Ber. **3**, 910.
[3]) Zeitschr. Chem. **1871**, 679.
[4]) Compt. rend. **118**, 1280—1282.

Die Reaction des Propylalkohols[1]) mit Chlor ist ebenfalls untersucht und dabei die Bildung eines bichlorsubstituirten Aldehyds constatirt worden:

$$CH_3—CH_2—CH_2OH + 3Cl_2 = CH_3—CCl_2—COH + 4HCl.$$

Auf Grund der vorhandenen Angaben kann man folglich die Reaction des Chlors auf primäre Alkohole in der Weise erklären, dass in erster Phase der Alkohol vom Chlor zu Aldehyd oxydirt wird, welch letzterer in der zweiten Phase metaleptisch zu einem Chloraldehyd chlorirt wird.

Wenn diese Auffassung zutreffend ist, so müssten secundäre Alkohole dabei chlorirte Ketone bilden:

$$R—CHOH—R' + Cl_2 = R—CO—R' + 2HCl.$$

Tertiäre Alkohole können mit Chlor weder Aldehyde noch Ketone bilden. Die Einwirkung des Chlors auf secundäre Alkohole ist leider noch gar nicht untersucht worden, und was tertiäre Alkohole[2]) anbetrifft, so ist nur die Einwirkung von Chlor auf Trimethylcarbinol versucht worden.

Als Bestätigung der eben gegebenen Erklärung über die Einwirkung von Chlor auf Alkohole kann die neuerdings erschienene Arbeit von Étard[3]) dienen, welche die Einwirkung eines anderen Haloïds, des Broms, auf fette Grenzalkohole aufklärt. Vor ihm war nur die Einwirkung des Broms auf Aethylalkohol untersucht worden, wobei Bromdämpfe in absoluten Alkohol eingeleitet wurden und Bromal entstand.[4]) Ein zweiter Versuch über die Einwirkung von Brom auf Alkohole, dessen Étard in seiner Arbeit nicht erwähnt, gehört Albizky[5]), welcher Dimethyläthylcarbinol, unter Abkühlung mittelst Eiswassers, mit Brom bearbeitete. Die Reaction ist sehr kurz beschrieben, die Reactionsprodukte sind nicht näher untersucht worden und der Mechanismus der Reaction ist vom Verfasser nicht berührt.

Was nun die Arbeit von Étard betrifft, so hat er die Einwirkung des Broms auf alle drei Arten der Fettalkohole untersucht.

---

[1]) Spring, Bull. de l'Acad. Belgique [3] 3, 402.
[2]) Lieben, Ber. 8, 1017.
[3]) Ber 25, Ref. 501.
[4]) Löwig, Ann. Chem. 3, 288.
[5]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 69, 304.

Von primären Alkoholen liess er Brom auf Propylalkohol, Isobutylalkohol und Gährungsamylalkohol einwirken und erhielt in allen drei Fällen bromsubstituirte Aldehyde, so dass man sich die Reaction in zwei Phasen vorstellen kann: zuerst wird der Alkohol vom Brom zu Aldehyd oxydirt und darauf wirkt das Brom metaleptisch auf den gebildeten Aldehyd:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHO \end{array} + 2HBr; \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHO \end{array} + 2Br_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ CHO \end{array} + 2HBr.$$

Die sich bildende Bromwasserstoffsäure wirkt auf den noch unverändert gebliebenen Alkohol unter Bildung von Alkylbromid, welches auch in der That in den Reactionsprodukten aufgefunden wurde. Die metaleptische Wirkung des Broms beschränkt sich augenscheinlich auf das neben der Carbonylgruppe stehende Kohlenstoffatom, wie aus den Versuchen von Étard zu ersehen ist, denn z. B. bei der Einwirkung von Brom auf den Gährungsamylalkohol, welcher bekanntlich aus zwei Isomeren besteht, dem inactiven Alkohol

$$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2OH$$

und dem activen

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH—CH_2OH \\ \diagup \\ CH_3—CH_2 \end{array}$$

erhielt Étard zwei bromsubstituirte Aldehyde: einen dem activen Alkohol entsprechenden monobromsubstituirten Aldehyd, und einen dem inactiven Alkohol entsprechenden bibromsubstituirten.

Von secundären Alkoholen hat Étard den Isopropylalkohol untersucht und bei der Einwirkung von Brom ein Tribromaceton erhalten:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2HBr; \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 3Br_2 = \begin{array}{l} CBr_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 3HBr.$$

Was endlich die tertiären Alkohole betrifft, so werden in diesem Falle, nach den Versuchen von Étard, weder Ketone noch Aldehyde, sondern nur Dibromide gebildet. Aus Trimethylcarbinol erhielt Étard das Dibromid $(CH_3)_2CBr—CH_2Br$, aus Dimethyläthylcarbinol zwei Dibromide, von denen das eine

die Constitution $(CH_3)_2CBr—CHBr—CH_3$, hatte; die Constitution des anderen hat Étard nicht bestimmt und giebt nur seine Siedetemperatur, 230°, an.

Das Brom wirkt folglich auf Alkohole, gleich dem Chlor, oxydirend ein und führt primäre und secundäre Alkohole in bromsubstituirte Aldehyde, resp. Ketone über. Da die Reaction von Brom auf tertiäre Alkohole in der Arbeit von Étard, und ebenso auch bei Albizky, nur oberflächlich untersucht ist und Étard die Constitution der aus tertiärem Amylalkohol sich bildenden Dibromide nicht genügend bestätigt, so unternahm ich zuerst eine eingehende Untersuchung der Einwirkung von Brom auf das Dimethyläthylcarbinol.

Einwirkung von Brom auf Dimethyläthylcarbinol. Das zu meinen Versuchen benutzte Dimethyläthylcarbinol war von Kahlbaum bezogen und siedete nach dem Trocknen mit Aetzbaryt bei 101,5°—102,5°. Der erste Versuch wurde unter den von Albizky[1]) gegebenen Bedingungen vorgenommen: zu dem in einem Kolben befindlichen Alkohol wurde unter Abkühlung mittelst Eiswasser das Brom aus einem Hahntrichter unter Umschütteln tropfenweise zugegeben. Während dessen war keine Reaction zu bemerken, und der Kolbeninhalt hatte die Farbe des zugegossenen Broms. Nachdem 1 Mol. Brom zugesetzt war, wurde der Kolben bis zum nächsten Tage in Eiswasser stehen gelassen. Aber bald nachdem ich das Laboratorium verlassen hatte, trat eine Explosion ein und das Produkt ging verloren.

Darauf änderte ich die Bedingungen der Reaction und beschloss, das Brom zum Alkohol bei Zimmertemperatur zuzugiessen. Auch in diesem Falle war im Anfange keine Einwirkung des Broms wahrzunehmen, denn der Kolbeninhalt behielt die Farbe des Broms. Ich hatte aber noch nicht Zeit gehabt, die ganze Quantität Brom zuzugiessen, als im Kolben starkes Knistern vernehmbar wurde und gleich darauf eine Explosion statt fand. Glücklicherweise gelang es, das Produkt zu retten; es bestand aus einem schweren, Brom enthaltenden Oele, welches sorgfältig mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet wurde.

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 19, 365.

Um nun auch eine annähernde Vorstellung von dem Bromür zu haben, wurden die erhaltenen 85 Grm. Oel der Destillation unter vermindertem Druck (gegen 30 Mm.) unterworfen. Die Destillation begann bei gegen 40°, aber das Thermometer blieb erst bei 67° stehen und hier ging bis 69° die Hauptmenge, 51 Grm., über; darauf stieg das Thermometer auf 119°, wobei ebenfalls eine geringe Fraction gesammelt wurde. Die Resultate der Destillation sind folgende:

1. 40°— 67°
2. 67°— 69° . . . . 51 Grm.
3. 69°—119°
4. 119°—121°
5. Wenig Harzrückstand.

Die Siedetemperatur des erhaltenen Bromids ist sehr nahe derjenigen des Amylendibromids $C_5H_{10}Br_2$, welches Faworsky aus Brom und Trimethyläthylen erhielt. Eine im Vergleich zu den Versuchen von Faworsky grössere Ausbeute dieses Dibromids, welches in obigem Falle schon 60% des Rohprodukts ausmachte, veranlasste mich, nach noch günstigeren Bedingungen der Reaction zu suchen und dieselbe bei einer solchen Temperatur erfolgen zu lassen, dass jeder zugesetzte Tropfen Brom sofort mit dem Alkohol reagiren müsste.

Der Kolben, welcher den Alkohol enthielt, wurde in ein Wasserbad gestellt und mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen, zur Aufnahme eines Rückflusskühlers und eines Hahntrichters, geschlossen. Auf 1 Mol. Alkohol wurde 1 Mol. Brom angewandt. Der Versuch zeigte, dass wenn man die Temperatur des Wasserbades bei 50°—56° hält, jeder zugesetzte Tropfen Brom sofort in Reaction tritt, was durch das Verschwinden der Farbe des Broms angedeutet wird. Nachdem alles Brom zugegeben war, wurde die Masse bis zum anderen Tage stehen gelassen. Der Kolbeninhalt hatte eine schwach gelbliche Farbe angenommen und bestand aus zwei Schichten — einer oberen, wässrigen Schicht mit saurer Reaction und der unteren, schweren Schicht des Bromids. Letzteres wurde mittelst eines Scheidetrichters von der wässrigen Schicht getrennt, mit einer 10procent. Sodalösung und darauf mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das so gereinigte Bromid stellte eine vollkommen klare Flüssigkeit

dar, hatte einen schwach ätzenden Geruch und konnte an der Luft unverändert aufbewahrt werden. Um die Ausbeute der verschiedenen Produkte zu zeigen, will ich einen von den Versuchen näher beschreiben.

Zu 100 Grm. Dimethyläthylcarbinol wurden 189 Grm. Brom zugegeben, die erste Hälfte davon bei einer Temperatur des Wasserbades nicht über 52°, die zweite Hälfte bei einer 40° nicht überschreitenden Temperatur. Es wurden 227 Grm. trocknen Bromids erhalten, welches bei einem Druck von 16 Mm. fractionirt wurde. Die Resultate der Destillation sind folgende:

1.	40°— 64°	12 Grm.
2.	64°— 66°	172 „
3.	66°—118°	28 „
4.	118°—120°	9 „
5.	Harzrückstand . .	6 „
		227 Grm.

Die bei 64°—66° siedende Fraction betrug gegen 75% des Rohbromürs.

Die erste Fraction, in der das tertiäre Amylbromid, $C_5H_{11}Br$, vorausgesetzt werden konnte, wurde mit einem grossen Ueberschuss von Wasser längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so lange noch eine Auflösung bemerkbar war. Das sauer gewordene Wasser wurde durch ein nasses Filter abfiltrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt, wobei sich an der Oberfläche eine ölige Schicht abschied, welche bei näherer Untersuchung sich als das Dimethyläthylcarbinol erwies. Die erste Fraction enthält also hauptsächlich das tertiäre Amylbromid $C_5H_{11}Br$.

In der zweiten, bei 64°—66° siedenden Fraction wurde der Bromgehalt nach Carius bestimmt.

1,0337 Grm. Substanz gaben 1,6874 Grm. AgBr, entsprechend 0,7181 Grm. oder 69,46% Br. Die Formel $C_5H_{10}Br_2$ verlangt 69,56% Br.

Das Amylendibromid ist eine klare, an der Luft beständige Flüssigkeit. Das spec. Gew. wurde bei 0° und bei 20,5° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	17,6488 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . . .	19,6466 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	21,0462 „
„ „ „ „ „ „ „ 20,5°	20,9869 „
Spec. Gew. bei 0°	1,7005
„ „ „ 20,5°	1,5729
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 20,5° . . .	0,00134.

In der bei 118°—120° siedenden Fraction wurde nicht der Bromgehalt, sondern nur das spec. Gew. bei 0° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	17,6225	Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . . .	19,6203	„
„ „ „ mit der Substanz bei 0° .	21,6972	„
Das spec. Gew. bei 0°	2,0391	„.

Das gefundene spec. Gew. weicht ein wenig ab von dem spec. Gew. 2,0994, welches Faworsky für das Tribrompentan giebt[1]), dessen ungeachtet kann man aus der gefundenen Zahl schliessen, dass die Fraction 118°—120° zum grössten Theil aus Tribrompentan, $C_5H_9Br_3$, mit geringen Beimengungen des Dibromids, $C_5H_{10}Br_2$, bestehen muss.

Bei der Einwirkung von Brom auf Dimethyläthylcarbinol entstehen folglich: ein tertiäres Amylbromid, ein Amylendibromid und ein Tribrompentan.

Um die Constitution des Dibromids, $C_5H_{10}Br_2$, festzustellen, habe ich die Reaction von Eltekow[2]) — Einwirkung von Wasser mit Bleioxyd — benutzt. 25 Grm. des Dibromids wurden in zugeschmolzenen Röhren mit Bleioxyd und einem Ueberschuss von Wasser während 7—8 Stunden auf 140°—150° erhitzt. Die von den Krystallen des Bleibromids abgegossene klare Lösung wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei in der Vorlage sich ein flüchtiges Produkt condensirte, das mit Kaliumcarbonat abgeschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen wurde. Letztere begann bei 88°, das Thermometer stieg aber rasch auf 95° und hier ging der grösste Theil der Flüssigkeit über. Die verhältnissmässig weiten Siedetemperaturgrenzen sprachen gegen die Homogenität des Produkts, weshalb ich es auch versuchte mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung zu erhitzen; ich erhielt dabei sofort einen Silberspiegel. Augenscheinlich bestand das Prodnkt aus einem Gemisch des bei 94°—95° siedenden Methylisopropylketons und des Methyläthylacetaldehyds, welcher bei 86° siedet.

Zur Trennung des Ketons vom Aldehyd bearbeitete ich das Gemisch in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben

---

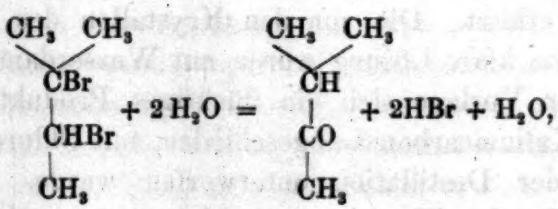
[1]) Dissertat., s. oben.

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **10**, 211.

im Wasserbade während 12 Stunden mit frisch gefälltem Silberoxyd. Der bei dieser Bearbeitung unverändert gebliebene Theil des Gemisches erwies sich als reines Methylisopropylketon, siedete bei 94°—95° und gab mit einer conc. Natriumbisulfitlösung die für Ketone charakteristische krystallinische Verbindung. Die nach Abdestilliren des Ketons zurückgebliebene Flüssigkeit wurde filtrirt, durch Abdampfen concentrirt und zur Krystallisation über Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen. Das dabei auskrystallisirte Silbersalz glich nach seinem Aeusseren dem Silbersalze der Methyläthylessigsäure; die Analyse des in geringer Menge erhaltenen Salzes gab folgende Resultate:

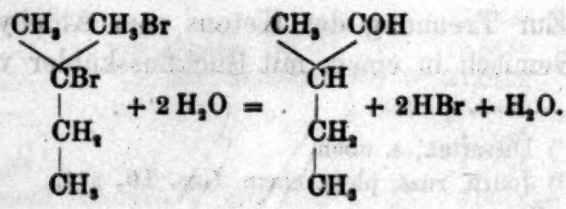
0,333 Grm. Salz gaben beim Glühen 0,1691 Grm. metallisches Silber, entsprechend 50,78% Ag; berechnet nach der Formel $C_5H_9AgO_2$ = 51,6% Ag.

Nach den von Eltekow entdeckten Regelmässigkeiten und nach den erhaltenen Resultaten muss man annehmen, dass das Bromid zum grössten Theil aus dem Amylendibromid folgender Zusammensetzung besteht:



welches die Bromatome an dem tertiären und dem secundären Kohlenstoffatom enthält und beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd in das Methylisopropylketon übergeht.

Diesem Dibromid ist eine geringe Menge eines Isomeren beigemischt, welches die Bromatome an dem primären und dem secundären Kohlenstoffatom enthält und mit Wasser Methyläthylacetaldehyd bildet:



Da Kondakow[1]) die Ansicht ausgesprochen hatte, dass die Reaction von Eltekow nicht immer zu richtigen Schlüssen über die Structur von Dibromiden führt, beschloss ich, von meinem Dibromid zum entsprechenden Kohlenwasserstoff überzugehen, in der Voraussetzung, dass falls es das Dibromid mit Brom an dem primären und dem secundären Kohlenstoffatom enthielt, es ausser dem Kohlenwasserstoff auch den Aethylvaeryläther unter diesen Bedingungen bilden muss.

Zur Abspaltung des ersten Moleküls Bromwasserstoff aus dem Dibromid $C_5H_{10}Br_2$, benutzte ich die doppelte Gewichtsmenge einer Lösung von 1 Thl. KHO in 2 Thln. Alkohol. Das Dibromid wurde aus einem Hahntrichter tropfenweise zur siedenden, alkoholischen Kalilösung, welche in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt wurde, zugesetzt. Das aus Bromtrimethyläthylen bestehende Reactionsprodukt wurde mit Wasserdampf abdestillirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter gewöhnlichem Druck destillirt. Es ging beinahe vollständig bei 118°—120° über, und die Temperatur 118° ist als seine Siedetemperatur anzusehen. Die Ausbeute beträgt über 80%. Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt und es ergaben sich folgende Resultate:

1. 0,3770 Grm. Substanz gaben 0,4680 Grm. AgBr, entsprechend 0,1991 Grm. oder 53,08% Br.

2. 0,4900 Grm. Substanz gaben 0,6143 Grm. AgBr, entsprechend 0,2614 Grm. oder 53,35% Br.

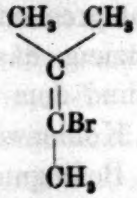
	Berechnet für C_5H_9Br:	Gefunden: 1.	2.
Br	53,69	53,08	53,35 %.

Das Monobromtrimethyläthylen ist eine klare, angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft rasch verändert. Das spec. Gew. wurde bei 0° und bei 17,7° bestimmt.

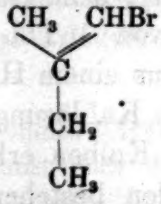
Gewicht des Pyknometers	17,6218	Grm.
" " " mit Wasser bei 0°	19,6196	"
" " " " der Substanz bei 0°	20,6118	"
" " " " " " " 17,7°	20,1870	"
Spec. Gew. bei 0°	1,3073	
" " " 17,7°	1,3063	
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 17,7°	0,00131.	

[1]) Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 21, 79.

Angesichts der Constitution des Dibromids, welches als Ausgangsmaterial diente, muss der grösste Theil des gebromten Trimethyläthylens die Constitution:

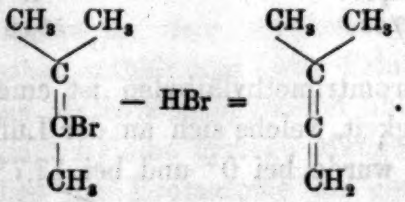


und nur ein kleiner Theil die Constitution



haben, was auch durch die weiteren Versuche bestätigt wurde.

Das gebromte Trimethyläthylen wurde mit conc. weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren während 12 Stunden auf 140°—150° erhitzt. Beim Oeffnen derselben war Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wurde in Eiswasser gegossen, das dabei ausgeschiedene Oel auf dem Wasserbade abdestillirt, das Destillat durch Waschen mit Wasser sorgfältig vom Alkohol befreit, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und durch zwei- bis dreimalige Rectification in zwei Fractionen getheilt, von denen die grössere bei 39,5°—41°, die kleinere bei 114°—118° siedete.



Die erste, bei 39,5° — 41° siedende Fraction gab mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen keine Niederschläge, und bestand folglich aus Dimethylallen.[1])

[1]) Kondakow giebt die Siedetemperatur des Dimethylallens gleich 46°—48° an (Journ. russ. phys. chem. Gesellsch. 21, 36.). Ich hatte über 89 Grm. Dimethylallen in Händen und es siedete immer, wie auch bei Faworsky, bei 39,5°—41°.

Die Dampfdichte dieser Fraction wurde nach V. Meyer im Apparat von Konowalow, in Wasserdampf, bestimmt:

I.	Substanz	0,068 Grm.
	Volum der verdrängten Luft	22,4 Ccm.
	Temperatur des Bades	17°
	Barometerhöhe	763 Mm.
	Temperatur des Quecksilbers im Barometer	17°
	Gefundene Dampfdichte	2,48
II.	Substanz	0,0450 Grm.
	Volum der verdrängten Luft	15,1 Ccm.
	Temperatur des Bades	18°.
	Barometerhöhe	763 Mm.
	Temperat. des Quecksilbers im Baromet.	17°.
	Gefundene Dampfdichte	2,45.

Die nach der Formel C_5H_8 berechnete Dampfdichte ist gleich 2,35.

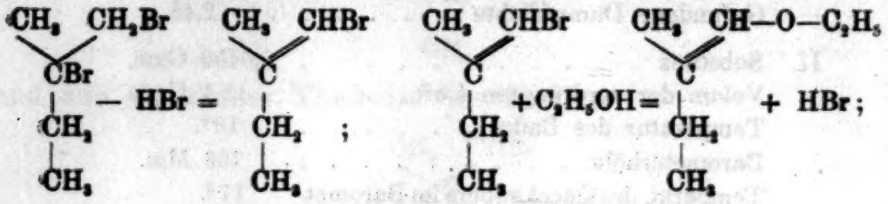
Die Ausbeute des Kohlenwasserstoffs beträgt gegen 36% bis 38% des ungesättigten Bromürs.[1])

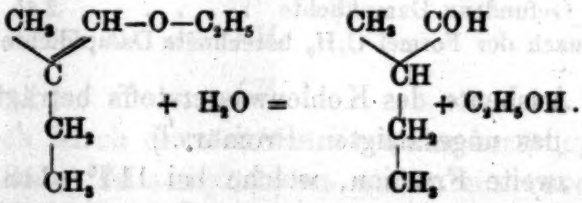
Die zweite Fraction, welche bei 114°—118° siedete und nach der Voraussetzung aus einem Gemisch des unveränderten Bromürs und des Valeryläthers bestehen musste, wurde in einem zugeschmolzenen Rohre mit 1procent. Schwefelsäurelösung während 3—4 Stunden auf 130°—140° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre hatte sich das Bromür am Boden derselben gesammelt; die über ihm stehende klare Flüssigkeit wurde abgegossen und über freiem Feuer abdestillirt, wobei das Destillat ausser Wasser eine flüchtige Substanz von aldehydartigem Geruch enthielt. Da die Menge dieser Substanz zu gering war um dieselbe aus der wässrigen Flüssigkeit zu isoliren, versuchte ich, das Destillat mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung zu erwärmen, und als der gebildete Silberspiegel mir gezeigt hatte, dass es eine aldehydartige Substanz war, bearbeitete ich das ganze Destillat mit frisch gefälltem Silberoxyd während 12 Stunden auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt, durch Abdampfen concentrirt und im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation stehen gelassen. Das in kleiner Menge erhaltene Silbersalz wurde analysirt.

[1]) Um eine bessere Ausbeute des Dimethylallens zu haben, darf man die Röhren nicht über 145° erhitzen, denn bei höherer Temperatur beginnt der Kohlenwasserstoff Condensationsprodukte zu bilden.

0,2962 Grm. des getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,1510 Grm. oder 50,98 % Ag; die Formel $C_5H_9AgO_2$ verlangt 51,66 % Ag.

Der erhaltene Aldehyd ist folglich Methyläthylacetaldehyd; seine Bildung ist der Einwirkung 1procent. Schwefelsäure auf den Valeryläthyläther zuzuschreiben, welcher seinerseits aus dem Bromür folgender Constitution entstanden war:





Diese Reactionen beweisen vollkommen, dass das Amylendibromid, $C_5H_{10}Br_2$, thatsächlich eine geringe Beimengung eines Dibromids mit Brom am primären und tertiären Kohlenstoffatomen enthält, und dass folglich die Reaction von Eltekow zur Feststellung der Structur von Dibromiden mit Brom an benachbarten Kohlenstoffatomen ganz gut benutzt werden kann, was von Kondakow in Abrede gestellt wurde.

Bei der Einwirkung von Brom auf Dimethyläthylcarbinol[1]) entsteht also, wie aus den beschriebenen Versuchen zu sehen ist, hauptsächlich (77 %) Amylendibromid, welches nach seiner Reinheit ein gutes Material zur Darstellung von Dimethylallen vorstellt.

Einwirkung von Brom auf Dimethylpropylcarbinol. Das Dimethylpropylcarbinol wurde synthetisch aus Zinkmethyl und Butyrylchlorid dargestellt. Da ich sehr grosse Quantitäten von Zinkmethyl zu bereiten hatte, benutzte ich dazu,

[1]) Ich benutze die Gelegenheit, auf ein von Étard in seiner Arbeit: „Ueber die Einwirkung von Brom auf fette Alkohole" gemachtes Versehen aufmerksam zu machen. Bei der Einwirkung von Brom auf Dimethyläthylcarbinol erhielt Étard zwei Dibromide, ein bei 172° und ein anderes, bei 255° siedendes. Letzteres ist nach meinen Versuchen kein Dibromid, sondern Tribrompentan.

auf Rath von Faworsky, ein anderes, als die bisher üblichen Verfahren. Ich werde mir erlauben, dasselbe näher zu beschreiben, da die Reinheit des erhaltenen Zinkmethyls und seine sehr guten Ausbeuten nichts Besseres zu wünschen lassen.

Eine eiserne Quecksilberflasche, welche sorgfältig gewaschen, mittelst zwei grosser Gasbrenner während 24 Stunden gut durchgewärmt und mit dem Luftstrom eines Gebläses vollkommen abgekühlt war, wurde mit Zinkspähnen mittlerer Grösse gefüllt. Die Zinkspähne ihrerseits waren vorher stark mit Schwefelsäure angeätzt, mit Wasser gewaschen und auf dem Sandbade getrocknet. Die Flasche wurde mit den stark erwärmten Spähnen beinahe vollständig gefüllt, so dass von der Oberfläche der letzteren bis zum Halse nur ein freier Raum von 4—5 Cm. verblieb. Die von den heissen Spähnen erwärmte Flasche wurde mit einem Korke verschlossen und bis zum völligen Erkalten stehen gelassen, worauf durch einen Trichter mit Glaswolle eine abgewogene Menge Jodmethyl[1]) (am besten 1000 bis 1200 Grm., wie die entsprechenden Versuche gezeigt haben) zugesetzt wurde. In den mit Schraubengewinde versehenen Hals der Flasche wurde bis zu seiner Hälfte ein guter, trockner Sammetkork mit einem Vorstoss eingeschraubt, welcher mit einem Rückflusskühler verbunden war; in letzterem war das innere gläserne Rohr zur grösseren Sicherheit durch ein kupfernes ersetzt worden. Das andere Ende der kupfernen Röhre war mittelst eines Korkes und Kitt mit einem langen abgebogenen Glasrohr verbunden, dessen unteres Ende in einen Cylinder mit Quecksilber tauchte; die Höhe des Quecksilbers betrug gegen 18 Zoll. An das Glasrohr war ein kurzes seitliches Röhrchen angeschmolzen, welches

[1]) Das Jodmethyl wurde folgendermassen bereitet: auf 500 Grm. Methylalkohol wurden 1200—1300 Grm. Jod genommen; der Alkohol wurde in einen geräumigen Kolben eingegossen, $^1/_6$ Thl. des Jods zugefügt und unter Abkühlung mit Eiswasser und beständigem Umschütteln kleine Stückchen gelben Phosphors eingetragen. Je nachdem die Reaction vorschritt, wurde allmählich auch die übrige Menge Jod zugesetzt. Das gebildete Jodmethyl wurde auf gewöhnliche Weise abgeschieden und siedete nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium bei 43°—43,5°. Die Ausbeute ist sehr gut. Vor dem Eingiessen in die Flasche mit Zinkspähnen wurde das Jodmethyl mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

vermittelst eines Kautschukschlauches den Apparat mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Cylinder verband, der seinerseits mit einem Gashahn verbunden war. Der Kautschukschlauch am seitlichen Glasrohr war während der ganzen Operation durch einen Quetschhahn geschlossen. Nachdem der ganze Apparat auf diese Weise aufgestellt war, wurde die Flasche erhitzt, und die Temperatur dabei so gehalten, dass das Jodmethyl aus dem Kühler zurücktropfte.[1]) Die Flasche wurde mittelst eines Brenners mit Gasregulator ununterbrochen Tag und Nacht erhitzt. Am vierten oder fünften Tage fingen gewöhnlich Gase sich zu entwickeln an, und am fünften oder sechsten Tage, falls alles richtig gemacht war, und die Zinkspähne nicht zu grob waren, zeigte sich im Vorstoss ein weisser Anflug und das Sieden in der Flasche hörte beinahe vollkommen auf. Dessenungeachtet setzte ich das Erhitzen während drei bis vier Mal 24 Stunden fort, damit auch keine Spur unzersetztes Jodmethyl in der Flasche bleiben konnte. Ich habe hier die mittlere Dauer der Reaction und der Erscheinungen, welche den Gang derselben zu verfolgen gestatten, angegeben; in einzelnen Fällen ging die Reaction rascher oder langsamer vor sich, da ihre Dauer von sehr vielen Bedingungen abhängt, die ich hier nicht näher berühren will, und wenn ich diesen Umstand erwähnt habe, so war es nur um zu zeigen, dass eine zu langsam gehende Reaction (natürlich wenn alles trocken und der Apparat gut zusammengestellt war) noch nicht auf ein Misslingen des Versuches schliessen lässt.

Wenn im Vorstoss sich ein deutlicher weisser Anflug der zinkorganischen Verbindung gezeigt hatte und die Gasentwicklung auch bei stärkerem Erhitzen der Flasche nachliess, hielt

[1]) Um, wenn auch nur annähernd, die Temperatur kennen zu lernen, bei der die Reaction vor sich geht, habe ich folgenden Versuch gemacht. Ein in 100° getheiltes Thermometer wurde an die Flasche von aussen so angebunden, dass es dieselbe in seiner ganzen Länge, welche ungefähr der Höhe der Flasche entsprach, berührte; das untere Ende des Thermometers und der entsprechende Theil der Flasche waren mit Watte vor Wärmeverlust geschützt. Die Reaction begann, als das Thermometer ungefähr auf 50°—52° gestiegen war. Diese Temperatur ist in zwei Darstellungsversuchen beobachtet worden. Man könnte die Flasche auch in einem Wasserbade erwärmen, ich zog es jedoch vor, über freiem Feuer zu erhitzen.

ich die Reaction für beendet, öffnete den zum Leuchtgas führenden Quetschhahn und liess den Apparat in einer Leuchtgasatmosphäre abkühlen. Darauf destillirte ich das gebildete Zinkmethyl über freiem Feuer in einem Kohlensäurestrom ab. Die Kohlensäure wurde mit Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Die Resultate von 11 Versuchen sind folgende:

Versuch:	CH_3J:	$(CH_3)_2Zn$:	Ausbeute:
1.	1200 Grm.	350 Grm.	[1])
2.	1400 „	390 „	87 %
3.	1200 „	380 „	95 „
4.	1400 „	412 „	92 „
5.	1200 „	335 „	84 „
6.	1100 „	324 „	90 „
7.	1000 „	265 „	86 „
8.	1100 „	300 „	85 „
9.	1100 „	320 „	91 „
10.	1075 „	290 „	81 „
11.	1075 „	311 „	86 „
Im Ganzen	12850 Grm.	3677 Grm.	Mittel 87 %.

Das Butyrylchlorid habe ich zum grössten Theile selbst bereitet[2]), das übrige war von Kahlbaum bezogen.

Um das Butyrylchlorid frei von Phosphoroxychlorid zu haben, wurde es mit Molybdänlösung geprüft und falls dabei ein gelber Niederschlag entstand, wurde es über buttersaurem Natrium der Destillation unterworfen.

1 Mol. Butyrylchlorid wurde durch einen Hahntrichter allmählich zu 2 Mol. mit Eiswasser abgekühltem Zinkmethyl,

[1]) Der erste Versuch war nicht ganz gelungen, denn das Zinkmethyl enthielt Jodmethyl. Ich hatte nämlich 480 Grm. Zinkmethyl abdestillirt, während 1200 Grm. CH_3J nur 400 Grm. $Zn(CH_3)_2$ geben können. Ich nahm an, dass die 480 Grm. Destillat nur 350 Grm. $Zn(CH_3)_2$ enthielten und berechnete nach diesen Zahlen auch die anzuwendenden Quantitäten Butyrylchlorid.

[2]) Zu einer abgewogenen Menge Phosphorpentachlorid, welches sich in einer Retorte mit angeschmolzenem Kühler befand, wurde unter Abkühlung mit Schneewasser die bei 162°—163° siedende Buttersäure tropfenweise zugegeben. Nachdem der gebildete Chlorwasserstoff durch Erwärmen entfernt war, wurde etwas über 2 Mol. sorgfältig getrocknetes buttersaures Natrium zugesetzt und das Butyrylchlorid darauf aus dem Paraffinbade abdestillirt. Seine Ausbeute betrug gegen 60%.

unter beständigem Umschütteln des Kolbens, zugesetzt. Nachdem alles Butyrylchlorid eingegossen war, wurde der Kolben mit dem schwach röthlich gefärbten Reactionsprodukt zwei Mal 24 Stunden in Eiswasser und darauf 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Eine Gasentwicklung war nicht zu bemerken. Am 3. oder 4. Tage erstarrte der Kolbeninhalt zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse, ein Beweis dafür, dass die Reaction glatt in der gewünschten Richtung vor sich ging. Das Produkt wurde noch ein paar Tage stehen gelassen, darauf mit Wasser und Eis zersetzt und mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit Kaliumcarbonat übersättigt, die aufschwimmende Schicht abgehoben und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. 3076 Grm. Zinkmethyl und gegen 1680 Grm. Butyrylchlorid hatten 1130 Grm. des trocknen Oels gegeben, welches darauf mit dem Dephlegmator von Glinsky fractionirt wurde und folgende Fractionen gab:

1. 80°—118°
2. 118°—124°.

Die zweite, aus 930 Grm. bestehende Fraction, wurde mit Aetzbaryt getrocknet und zwei Mal mit dem Dephlegmator destillirt. Dabei wurden 837 Grm. Dimethylpropylcarbinol erhalten, welches zwischen 119,5° und 122° — zum grössten Theile zwischen 121° und 122° — siedete. Die Ausbeute des Alkohols betrug gegen 50%.

Ich habe die Darstellung des Dimethylpropylcarbinols etwas ausführlicher beschrieben, in Folge der Bemerkung von L. Jawein[1]), dass bei der Synthese nach Butlerow ziemlich wenig dieses Alkohols erhalten wird und dass statt dessen grössere Mengen Hexylen (Dimethyläthylen) gebildet werden. Meine Versuche widersprechen dieser Beobachtung.

Zu einer abgewogenen Menge Dimethylpropylcarbinol wurde 1 Mol. Brom zugesetzt; die Reaction wurde ganz ebenso geleitet, wie sie beim Dimethyläthylcarbinol beschrieben ist. Die Reaction beginnt auch hier beim Erwärmen im Wasserbade auf 50°—55°. Ich suchte dieselbe bei möglichst niedriger Temperatur zu leiten und goss die zweite Hälfte Brom bei einer 35°—40° nicht übersteigenden Temperatur zu. Um

[1]) Ann. Chem. 195, 255.

die Ausbeute der entstehenden Bromüre zu zeigen, will ich einen der Versuche näher beschreiben.

Zu 100 Grm. Dimethylpropylcarbinol wurden 162 Grm. Brom zugesetzt und 209 Grm. getrocknetes Bromid erhalten, welches darauf unter einem Druck von 16—17 Mm. fractionirt wurde. Die Destillation begann gegen 50°, das Thermometer stieg rasch auf 82° und bis 83° ging die Hauptmasse der Substanz über; dann stieg das Thermometer auf 125° und bis 135° wurde noch eine Fraction gesammelt. Im Kolben blieb etwas harzige Masse zurück. Die Resultate der Destillation sind folgende:

1.	50°— 82° . . .	50 Grm.
2.	82°— 84° . . .	150 „
3.	84°—125° . . .	12 „
4.	125°—135° . . .	10 „
		202 Grm.

Die erste Fraction, in der die Anwesenheit des tertiären Bromürs des Dimethylpropylcarbinols vermuthet werden konnte, wurde längere Zeit mit überschüssigem Wasser stehen gelassen, bis noch eine Auflösung bemerkbar war. Die stark saure, wässrige Flüssigkeit wurde durch ein nasses Filter abfiltrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt, wobei sich an der Oberfläche eine ölige Schicht ausschied, welche abgehoben und getrocknet wurde, bei 120°—122° siedete und sich als das Dimethylpropylcarbinol erwies.

Aus derselben Fraction der Bromide wurde durch Erwärmen mit weingeistigem Alkali in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben ein Kohlenwasserstoff dargestellt, welcher sich als das bei 67°—68° siedende Dimethyläthyläthylen

$$(CH_3)_2{=}C{=}C{-}CH_2{-}CH_3$$ erwies.

In der Fraction 82°—84° wurde der Bromgehalt nach Carius bestimmt.

0,4860 Grm. Substanz gaben 0,5386 Grm. AgBr, entsprechend 0,2292 Grm. oder 64,88 % Br. Berechnet nach der Formel $C_6H_{12}Br_2$ = 65,5 % Br.

Das Hexylendibromid ist eine klare, an der Luft unveränderliche Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 0° und bei 20,2° bestimmt wurde.

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	19,6196 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	20,8385 „
„ „ „ „ „ „ bei 20,2°	20,7858 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,6196
„ „ „ „ 20,2°	1,5838
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 20,2° . .	0,00130.

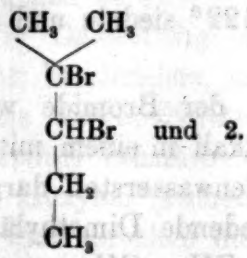
In der bei 125°—135° siedenden Fraction wurde der Gehalt an Brom ebenfalls nach der Methode von Carius bestimmt.

0,7107 Grm. Substanz gaben 1,2192 Grm. AgBr, entsprechend 0,5188 Grm. oder 72,99 % Br[1]); die Formel $C_6H_{11}Br_3$ verlangt 74,30 % Br.

Das bei 0° bestimmte spec. Gew. des Tribromhexans betrug:

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	19,6196 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	21,6120 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,9972.

Bei der Einwirkung von Brom auf Dimethylpropylcarbinol entstehen folglich das tertiäre Hexylbromid, Hexylendibromid und Tribromhexan. Die Ausbeute des Hexylendibromids ist gegen 70 %. Nach Analogie mit dem Amylendibromid muss das bei 82°—84° siedende Hexylendibromid aus zwei Isomeren bestehen:

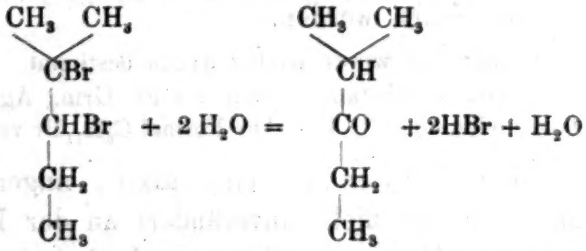


Das erste Isomere müsste den Hauptbestandtheil des Produkts ausmachen und das zweite nur in geringer Menge vorhanden sein.

Zur Feststellung der Constitution wurden 29 Grm. des Dibromids mit Bleioxyd und einem Ueberschuss von Wasser in zugeschmolzenen Röhren während 7—8 Stunden auf 140° bis 150° erhitzt, wobei eine vollständige Zersetzung stattfindet;

[1]) Die Analyse zeigt, dass das Tribromhexan unbedeutende Mengen Hexylendibromid enthielt.

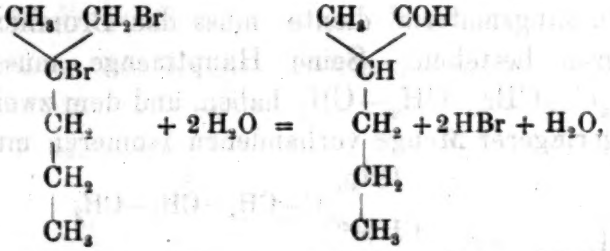
die von den Krystallen des Bleibromids abgegossene klare Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf abdestillirt, und das Destillat mit Kaliumcarbonat übersättigt; das dabei aufschwimmende gelbliche Oel von ketonartigem Geruch wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und mit Thermometer destillirt. Es siedete bei 113°—118° und gab mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung einen Spiegel. Zur Trennung des Ketons vom Aldehyd wurde das ganze Destillat mit frischgefälltem Silberoxyd in einem Kolben mit Rückflusskühler, durch Erwärmen im Wasserbade während 12 Stunden, oxydirt. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasserdampf der Destillation unterworfen und das aus dem Destillat abgeschiedene Produkt erwies sich als reines Aethylisopropylketon, welches bei 113° bis 114,5° siedete und aus dem Dibromid:



entstanden war. Nach Abdestilliren des Ketons wurde der Kolbeninhalt filtrirt, das Filtrat durch Abdampfen concentrirt und im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Das in nadelförmigen Krystallen ausgeschiedene Silbersalz wurde analysirt.

0,3413 Grm. des Salzes gaben beim Glühen 0,1655 Grm. Silber, entsprechend 48,48 % Ag. Für die Formel $C_6H_{11}AgO_2$ berechnet: Ag = 48,43 %.

Das Hexylendibromid enthielt folglich eine kleine Menge des Isomeren:



welches mit Wasser Methylpropylacetaldehyd bildet, der seinerseits bei der Oxydation mit Silberoxyd in Methylpropylessigsäure übergeht.

Das Hexylendibromid $C_6H_{12}Br_2$ wurde in den entsprechenden Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-2} übergeführt.

Das erste Molekül Bromwasserstoff wurde mittelst weingeistiger Kalilösung (1 Thl. KOH auf 2 Thle. Alkohol) abgespalten durch tropfenweises Zusetzen des Dibromids aus einem Hahntrichter zu der im Kolben mit Rückflusskühler befindlichen Kalilösung. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt. Das erhaltene ungesättigte Bromür wurde mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. 285 Grm. $C_6H_{12}Br_2$ gaben 160 Grm. des rohen Bromürs oder gegen 84% der theoretischen Ausbeute. Die Hauptmasse (140 Grm.) siedete bei 138°—141° und diese Temperatur muss als die Siedetemperatur des erhaltenen $C_6H_{11}Br$ angesehen werden.

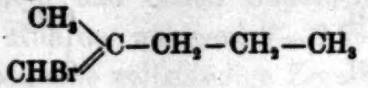
Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt.

0,3992 Grm. Substanz gaben 0,4594 Grm. AgBr, entsprechend 0,1955 Grm. oder 48,97% Br. Die Formel $C_6H_{11}Br$ verlangt 49,07% Br.

Das Bromhexylen ist eine klare, angenehm riechende Flüssigkeit, welche nicht unverändert an der Luft aufbewahrt werden kann. Das spec. Gew. wurde bei 0° und 18,5° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . .	19,6196 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°.	20,1173 „
„ „ „ „ „ „ „ 18,5°	20,0727 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,2491.
„ „ „ „ 18,5°	1,2268.
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 18,5° . .	0,00121.

Auf Grund der Constitution des Hexylendibromids, welches als Ausgangsmaterial diente, muss das Bromhexylen aus zwei Isomeren bestehen. Seine Hauptmenge muss die Formel $(CH_3)_2C{=}CBr-CH_2-CH_3$ haben, und dem zweiten, in bedeutend geringerer Menge vorhandenen Isomeren muss die Formel



zukommen.

165 Grm. des gebromten Hexylens wurden mit concentrirtem weingeistigem Alkali in zugeschmolzenen Röhren

während 12 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war ein geringer Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wurde in Eiswasser ausgegossen und mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat durch sorgfältiges Waschen mit Wasser vom Alkohol befreit, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und die erhaltenen 74 Grm. des Produkts mit dem Dephlegmator von Glinsky der Destillation unterworfen. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

1.	71°— 77°	35 Grm.
2.	77°—138°	7 „
3.	138°—142°	24 „
4.	Condensationsprodukte	
		66 Grm.

Die erste Fraction hatte nach zwei Rectificationen den constanten Siedepunkt 71°—73° (uncorr.) und betrug gegen 28 Grm. oder ungefähr 34% der theoretischen Ausbeute.

Nach ihren Eigenschaften ist die erhaltene Substanz ein Kohlenwasserstoff C_6H_{10}, ein bisher unbekanntes Hexoylen, und stellt eine ziemlich stark lichtbrechende, klare Flüssigkeit mit dem Geruch der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} vor.

Eine nach V. Meyer im Apparat von Konowalow ausgeführte Dampfdichtebestimmung gab folgende Resultate:

Substanz	0,0497 Grm.
Temperatur des Bades	18°
Volum der verdrängten Luft . . .	15,4 Ccm.
Die auf 0° reducirte Barometerhöhe .	755 Mm.
Gefundene Dampfdichte	2,67.
Berechnet nach der Formel C_6H_{10} .	2,83.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd gab:

0,1718 Grm. Substanz gaben 0,5505 Grm. CO_2 und 0,1930 Grm. H_2O.

Gefunden	C=87,6 %,	H=12,4 %.
Berechnet nach der Formel C_6H_{10}	C=87,8 „,	H=12,2 „.

Das spec. Gew. des Kohlenwasserstoffs wurde bei 0° und bei 16,1° bestimmt.

Gewicht des Pyknometers	17,6218.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	19,6202.
„ „ „ „ der Substanz bei 0° . .	19,0813.
„ „ „ „ „ „ „ 16,1° .	19,0503.
Das spec. Gew. bei 0°	0,78033.
„ „ „ „ 16,1°	0,71482.
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 16,1° . .	0,00096.

Mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen giebt der Kohlenwasserstoff keine Niederschläge und kann folglich nur ein bisubstituirtes Acetylen oder ein Allenkohlenwasserstoff sein. Diese Frage ist in meiner Arbeit: „Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2}" näher behandelt worden (s. voriges Heft).

Einwirkung von Brom auf Triäthylcarbinol. Bei der Untersuchung der Einwirkung des Broms auf das Triäthylcarbinol war es von Interesse zu erfahren, wie die Ausbeute des Dibromids ausfallen wird, denn angesichts der Constitution dieses Alkohols (das tertiäre Kohlenstoffatom ist mit drei Methylengruppen verbunden) war die Bildung einer grösseren Menge Tribromheptan zu erwarten.

Das Triäthylcarbinol wurde synthetisch aus Zinkäthyl und Propionylchlorid dargestellt. Das Zinkäthyl wurde auf gewöhnliche Weise bereitet, das Propionylchlorid aus Propionsäure und Phosphortrichlorid. Das Propionylchlorid siedete vollständig bei 80°.

Zu 250 Grm. mit Eiswasser gekühltem Zinkäthyl wurden tropfenweise 93 Grm. Propionylchlorid zugesetzt. Am zwölften Tage erstarrte der Kolbeninhalt zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche mit Wasser zersetzt und mit Wasserdampf abdestillirt wurde. Aus den erhaltenen 103 Grm. Oel wurden durch Fractionirung 75 Grm. eines bei 132°—144° siedenden Produkts isolirt. Diese Fraction wurde längere Zeit über Aetzbaryt stehen gelassen und gab nach mehrfacher Rectification 50 Grm. des bei 139°—142° siedenden Triäthylcarbinols. Die Ausbeute des Alkohols ist gegen 45%.

Zu 44 Grm. Triäthylcarbinol wurden 62 Grm. Brom unter denselben Bedingungen, welche oben beschrieben sind, zugesetzt; die Einwirkung des Broms auf den Alkohol begann jedoch in diesem Falle schon beim Erwärmen im Wasserbade auf 40° bis 45°. Das erhaltene Bromid betrug nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium 80 Grm. und wurde der Destillation unter einem Druck von 20 Mm. unterworfen. Die Destillation begann bei 85°, dann stieg das Thermometer auf 106° und in den Grenzen von 2° ging die Hauptmenge des Produkts über, darauf fing das Thermometer an, wieder zu

steigen und bei 147°, als im Kölbchen nur etwas Harzmasse zurückblieb, wurde die Destillation beendet. Ihre Resultate sind folgende:

1.	85°—106°	15 Grm.
2.	106°—109°	44 „
3.	109°—143°	15 „
4.	143°—147°	3 „
5.	Rückstand.	
		77 Grm.

Die erste Fraction, in der das tertiäre Bromür des Triäthylcarbinols vermuthet werden konnte, wurde lange Zeit mit Wasser stehen gelassen. Als keine Auflösung mehr zu bemerken war, wurde das stark sauer gewordene Wasser durch ein nasses Filter abfiltrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt; das dabei abgeschiedene Oel erwies sich nach seinen Eigenschaften identisch mit dem ursprünglichen Triäthylcarbinol.

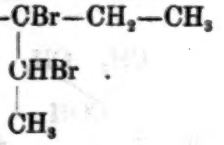
In der zweiten Fraction wurde der Bromgehalt nach der Methode von Carius bestimmt.

0,3189 Grm. Substanz gaben 0,4680 Grm. AgBr, entsprechend 0,1991 Grm. oder 62,43% Br. Die Formel $C_7H_{14}Br_2$ verlangt 62,01% Br.

Das Heptylendibromid ist eine klare, an der Luft unveränderliche Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 0° und bei 19° bestimmt wurde.

Gewicht des Pyknometers	17,6218 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0° . . .	19,9196 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0° .	20,7983 „
„ „ „ „ „ „ „ 19° .	20,7526 „
Spec. Gew. bei 0°	1,5899
„ „ „ 19°	1,5671
Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 19° . . .	0,0012.

Aus der Structur des Triäthylcarbinols lässt sich folgende Constitution des Heptylendibromids $C_7H_{14}Br_2$ ableiten:



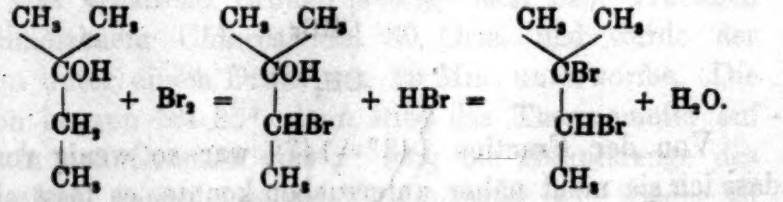
Von der Fraction 143°—147° war so wenig vorhanden, dass ich sie nicht näher untersuchen konnte, es lässt sich aber

mit grosser Wahrscheinlichkeit sagen, dass dieselbe Tribromheptan enthalten müsse.

Bei der Einwirkung von Brom auf Triäthylcarbinol wurden also ebenfalls drei Bromide erhalten: das tertiäre Bromür des Triäthylcarbinols, ein Heptylendibromid und ein Tribromheptan. Die Ausbeute des Heptylendibromids betrug gegen 55%.

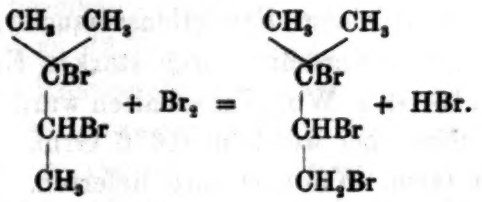
Das Hauptprodukt der unmittelbaren Einwirkung von Brom auf tertiäre Alkohole sind folglich, wie aus den angeführten Versuchen zu ersehen ist, Dibromide der Formel $C_nH_{2n}Br_2$, welche nach ihrer Reinheit ein geeignetes Material zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} bilden. Die Ausbeute der Dibromide bei dieser Reaction ist bedeutend grösser, als bei der Einwirkung von Brom auf Aethylenkohlenwasserstoffe. Die Synthese der Kohlenwasserstoffe nach dieser Methode ist einfacher und rascher, als nach der bisher üblichen, denn es werden zwei Reactionen, die Einwirkung von Jodwasserstoff auf den tertiären Alkohol und seine darauf folgende Abspaltung, erspart, und ausserdem wird der schädliche Einfluss der in doppelter Richtung vor sich gehenden Abspaltung des Jodwasserstoffs aus tertiären Jodüren vermieden.

Die Reaction des Broms mit tertiären Alkoholen verläuft wahrscheinlich in mehreren einzelnen Phasen, und um die Bildung von drei verschiedenen Bromiden, der Monobromide, Dibromide und Tribromide, zu erklären, könnte man die Reaction des Broms folgendermassen auffassen: da das Brom nicht im Stande ist, den tertiären Alkohol zu oxydiren, wirkt es auf denselben metaleptisch und bildet in erster Phase ein Substitutionsprodukt mit Brom am weniger hydrogenisirten Kohlenstoffatom; die dabei sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure wirkt sofort auf den unbeständigen bromsubstituirten Alkohol ein und verwandelt denselben, unter Ausscheidung von Wasser, in ein Dibromid:



Die Metalepsie kann auch nicht an dem weniger hydrogenisirten Kohlenstoffatom stattfinden[1]), wobei das in kleinerer Menge auftretende isomere Dibromid: $\begin{matrix}CH_3\\CH_2Br\end{matrix}\!\!>\!CBr-CH_2-CH_3$ entsteht.

Das Brom kann auf das entstandene Dibromid weiter einwirken[2]) und ein Tribromid bilden:



Die sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure wirkt endlich auf den noch unveränderten tertiären Alkohol ein und bildet das tertiäre Bromür.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg, Januar 1896.

---

[1]) Hier kann bemerkt werden, dass, je höher die Temperatur ist, bei der die Reaction des Broms vor sich geht, desto mehr Wasserstoff in der Methylgruppe substituirt wird, ebenso wie auch in den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit aliphatischer Seitenkette die Wirkung des Haloïds bei hoher Temperatur sich auf die Seitenkette richtet, während bei niedriger Temperatur die Metalepsie im aromatischen Kerne stattfindet. Deshalb leitete ich auch die Reaction von Brom auf tertiäre Alkohole immer bei möglichst niedriger Temperatur.

[2]) Die geringe Ausbeute des Tribromids wird ebenfalls durch die möglichst niedrige Reactionstemperatur bedingt.

Ueber das Atomgewicht des Wolframs;

von

R. Schneider.

Das Atomgewicht des Wolframs wurde bis zum Jahre 1850 zu 1183,3 (oder 94,66 für O = 8) angenommen. Diese Zahl war abgeleitet aus zwei Versuchen von Berzelius[1]) (1825) und zwar einem Reductionsversuche, bei welchem aus 0,899 Grm. Wolframsäure durch starkes Erhitzen in Wasserstoffgas 0,716 Grm. Wolfram erhalten wurden, und einem Oxydationsversuche, bei welchem 0,676 Grm. des reducirten Metalles 0,846 Grm. Wolframsäure lieferten. Da die aus diesen beiden Versuchen abgeleiteten Werthe für das Atomgewicht (1173,7 und 1192,9) ziemlich weit von einander abwichen, so konnte auch die als Mittel aus beiden sich ergebende Zahl 1183,3 kaum als ein besonders zuverlässiger Ausdruck angesehen werden. Gleichwohl schien dieselbe immer noch den Vorzug zu verdienen vor der nach einem allerdings ziemlich unsicheren Verfahren (Reduction der Wolframsäure zu dem blauen Oxyd W_2O_5) von Malaguti[2]) (als Mittel aus vier Versuchen) erhaltenen Zahl 1158 (92,6) und sie wurde daher als die anscheinend richtigere noch längere Zeit beibehalten.

Im Jahre 1850 hat der Verf.[3]) auf Veranlassung von R. F. Marchand das Atomgewicht des Wolframs mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen versucht. Die dabei angewandte Methode war dieselbe, deren sich schon Berzelius bedient hatte: Reduction von Wolframsäure im Wasserstoffstrome (über Kohlenfeuer) und Zurückverwandlung des erhaltenen Metalls in Wolframsäure durch Glühen an der Luft. Betreffs des zur Reindarstellung der Wolframsäure damals angewandten umständlichen Verfahrens muss — abgesehen von einigen darauf bezüglichen, weiter unten folgenden Bemerkungen — auf die Original-Abhandlung verwiesen werden.

Bei fünf gelungenen Reductionsversuchen (mit 2,673 Grm. bis 6,339 Grm. Wolframsäure angestellt) wurde das Atom-

[1]) Pogg. Ann. 4, 147.

[2]) Ann. chim. phys. [2] 60, 278.

[3]) Dies. Journ. 50, 152.

gewicht im Mittel = 92,03 (also = 184,06 nach der jetzigen Anschauung für O = 16) gefunden.

Bei drei Oxydationsversuchen (mit 1,8915 Grm. bis 3,830 Grm. Wolfram ausgeführt) ergab sich das Atomgewicht zu 92,09 (184,18), im Mittel aus sämmtlichen Versuchen also = 92,06 oder ***184,12.***

Etwas später hat Marchand[1]) einige (4) ähnliche Versuche angestellt; dieselben ergaben das Atomgewicht des Wolframs im Mittel zu 92,05 oder 184,1.

Diese auf ***184*** abgerundete Zahl ist es, die seit 45 Jahren unbeanstandet als das Atomgewicht des Wolframs gegolten hat. Dieselbe hatte inzwischen (1859) noch eine gewichtige Bestätigung durch Dumas[2]) erfahren. Acht von Dumas mit sehr sorgfältig gereinigter Wolframsäure angestellte Reductionsversuche ergaben im Mittel fast genau W = 92 (184). — Dass deutsche Chemiker bereits lange vor ihm dieselbe Zahl gefunden hatten, — dieses Umstandes bei seiner bez. Veröffentlichung gebührend Erwähnung zu thun, hat Dumas befremdlicher Weise weder für angezeigt noch für geboten erachtet. Gegenüber diesem geflissentlichen Todtschweigen hält der Verf. es für sein gutes Recht, bei der sich hier darbietenden Gelegenheit für die Ermittlung der Zahl W = 184 die Priorität ausdrücklich für sich in Anspruch zu nehmen.

Nach langer Pause sind die Verhandlungen über das Atomgewicht des Wolframs neuerdings wieder aufgenommen worden durch zwei Arbeiten, von denen die eine die Herren M. E. Pennington und E. F. Smith[3]), die andere die Herren E. F. Smith und E. D. Desi[4]) zu Verfassern hat.

Anknüpfend an die Thatsache, dass nach neueren Untersuchungen in manchen der natürlichen wolframsauren Salze geringe (bisweilen sogar etwas grössere) Mengen von Molybdänsäure enthalten sind und dass folglich auch die aus jenen natürlichen Verbindungen abgeschiedene Wolframsäure unter

---

[1]) Ann. Chem. 77, 261. Briefliche Mittheilung an Wöhler.

[2]) Compt. rend. 45, 709 u. Ann. chim. phys. [3] 55, 129; im Ausz. Ann. Chem. 105, 85 u. 113, 23.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 8, 198—204.

[4]) Das. S. 205—206; im Ausz. Ber. 28, Ref. 224.

Umständen der Gefahr einer Verunreinigung durch Molybdänsäure ausgesetzt sein kann, haben die Herren Pennington und Smith für den Zweck der Atomgewichts-Bestimmung zunächst mit grosser Sorgfalt völlig molybdänfreie Wolframsäure, resp. metallisches Wolfram dargestellt.

Das von ihnen angewandte Reinigungsverfahren war im Wesentlichen das auch vom Verf. gewählte, mit dem Unterschiede jedoch, dass sie die zuerst erhaltene, von Eisen und Mangan befreite Wolframsäure nach dem zuerst von Péchard[1]) angewandten Verfahren bei 150°—200° der Wirkung von trocknem Chlorwasserstoffgas aussetzten, um die noch darin enthaltene Molybdänsäure unter der Form der von Debray[2]) entdeckten Verbindung MoO_3, 2HCl vollständig zu entfernen. — Die dann noch weiter durch mehrmaliges Umkrystallisiren ihres Ammoniaksalzes gereinigte Wolframsäure wurde endlich in einem „grossen" Platintiegel nach dem Verfahren von v. d. Pfordten[3]) durch Wasserstoff reducirt.

Das so erhaltene Metall wurde behufs der Atomgewichts-Bestimmung durch vorsichtiges, langsam gesteigertes Erhitzen in Porzellantiegeln, die (zur Abhaltung reducirender Gase) in eng anschliessende Asbestringe eingesetzt waren, zu Wolframsäure oxydirt. Das Erhitzen wurde in jedem einzelnen Falle 10 Stunden lang fortgesetzt. Um zu prüfen, ob hierbei Wolframsäure verflüchtigt werde, war in der Entfernung von $^1/_2$ Zoll über dem Tiegel ein Porzellandeckel von grösserem Durchmesser angebracht.

Die directen Versuchsergebnisse wurden auf den luftleeren Raum reducirt.

In neun Oxydationsversuchen, bei denen die angewandten Wolframmengen zwischen 0,428228 Grm. bis 1,080973 Grm. schwankten, ergab sich das Atomgewicht im

---

[1]) Compt. rend. 114, 175.

[2]) Das. 46, 1098; auch Ann. Chem. 108, 255.

[3]) Ann Chem. 222, 148; auch Ber. 17, 731. Diese von v. d. Pfordten vorgeschlagene Methode kann nicht besonders empfohlen werden, theils weil sie nur ziemlich geringe Substanzmengen auf einmal zu behandeln gestattet, theils weil der Platintiegel bei der Gebläsehitze durch das red. Wolfram einen empfindlichen Angriff erleidet (s. w. unten).

Mittel = 184,92, also um etwa 0,9 höher, als dasselbe bisher angenommen wurde.

Die Verf. sind geneigt, diese Erhöhung ausschliesslich auf die völlige Entfernung des Molybdäns aus dem von ihnen benutzten Wolframmetall zurückzuführen. Andere Gründe für die Erhöhung, so namentlich die Occlusion von Wasserstoff in dem reducirten Wolfram halten sie in Uebereinstimmung mit den Angaben von Waddell[1]) (und wohl mit Recht) für unwahrscheinlich. Auch glauben sie, dass trotz des 10stündigen Erhitzens ein Verlust nicht eingetreten sein könne, da sich an dem $^1/_2$ Zoll über dm Tiegel angebrachten Porzellandeckel keine Wolframsäure in sichtbarer Gestalt angesetzt habe.

Bei den Reductionsversuchen der Herren Smith und Desi wurde gleichfalls Wolframsäure angewandt, die nach dem obigen Verfahren dargestellt und gereinigt war.

Der benutzte Wasserstoff wurde durch eine Reihe von Waschgefässen mit übermangansaurem Kali, alkalischer Bleilösung, Silbernitratlösung[2]), kaustischem Kali und Schwefelsäure, dann durch eine Chlorcalciumröhre und endlich durch eine mit blank polirtem Eisendraht gefüllte Röhre von 23 Cm. Länge geleitet.

Das Erhitzen der Wolframsäure erfolgte auf Platinschiffchen. Das gebildete Wasser wurde in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen und aus dem Gewichte desselben das Atomgewicht des Wolframs berechnet.

Die angewandten Wolframsäuremengen betrugen 0,911974 Grm. bis 1,008074 Grm. Als Mittel aus sechs Versuchen ergab sich das Atomgewicht zu 184,70.

Die im Vorstehenden besprochenen Versuche haben also für das Atamgewicht des Wolframs Werthe ergeben, welche die bisher als richtig angenommene Zahl (184) um etwa 0,8 übersteigen. Obgleich diese Differenz bei der Höhe der Zahlen, um die es sich hier handelt, nicht gerade als eine sehr erhebliche bezeichnet werden kann, hat der Verf. als der einzige

[1]) Am. Chem. J. 8, 280.

[2]) Sollte nicht aus Gründen, die kaum der näheren Erörterung bedürfen, eine Silbersulfatlösung in diesem Falle den Vorzug verdient haben?

Ueberlebende von denen, die die Zahl 184 mit ihrem Namen zu vertreten haben, sich doch für verpflichtet gehalten, seine älteren Bestimmungen einer sorgfältigen Revision zu unterwerfen, zugleich aber auch zu prüfen, ob das bei den neueren Bestimmungen eingehaltene Verfahren völlig einwandfrei und beweiskräftig genug sei, um ernste Zweifel an der Richtigkeit der älteren Zahl begründen zu können.

Die vom Verf. bei seinen früheren Bestimmungen benutzte Wolframsäure war aus ***Wolfram von Zinnwald*** dargestellt. Während in manchen Wolframsorten kleine Mengen von Tantalsäure und Niobsäure, bisweilen auch Spuren von Thallium und Indium beobachtet worden sind, ist — soviel bekannt — Molybdänsäure niemals darin nachgewiesen worden, wenigstens finden sich in den dem Verf. zugänglichen litterarischen Quellen keine sicheren und verbürgten Angaben darüber. Das schliesst nun freilich nicht aus, ja es hat nach neueren Untersuchungen einige Wahrscheinlichkeit für sich, dass bei den älteren analytischen Methoden kleinere Mengen von Molybdänsäure übersehen sein könnten; dass indess bei den zahlreichen Analysen, denen gerade der Wolfram von Zinnwald unterworfen worden ist, grössere Mengen dieser Substanz sich der Beobachtung entzogen haben sollten, musste von vornherein als unwahrscheinlich erachtet werden.

Im vorliegenden Falle aber kommt noch besonders in Betracht, dass bei dem vom Verf. sowie auch von Marchand und von Dumas eingehaltenen Verfahren, nach welchem die Wolframsäure abgeschieden und gereinigt wurde, Bedingungen[1]) vorlagen, unter denen der etwa vorhandene Gehalt der Wolframsäure an Molybdänsäure jedenfalls bedeutend herabgemindert, wenn nicht ganz zum Verschwinden gebracht werden musste.

Es könnte sich also in der bei den älteren Versuchen benutzten Wolframsäure höchstens um einen ganz geringen

[1]) Es wird genügen, an die Schwerlöslichkeit des wolframsauren Ammoniaks, an die Löslichkeit der Molybdänsäure in starken Säuren, sowie an ihre Flüchtigkeit bei anhaltendem, heftigem Glühen an der Luft (am Besten im Luftstrome) zu erinnern.

Gehalt an Molybdänsäure gehandelt haben, und es erscheint mehr als fraglich, ob daraus allein die Differenz zwischen den Ergebnissen der älteren und der neuesten Bestimmungen erklärt werden kann. Man wolle erwägen, dass, um das Atomgewicht des Wolframs um 0,7—0,8 herabzudrücken, in der bei den Reductionen benutzten Wolframsäure ***ein volles Procent Molybdänsäure*** enthalten gewesen sein müsste. Nach Allem, was der Verf. bei seiner früheren Untersuchung beobachtet hatte, konnte von einer ***so starken*** Verunreinigung ***auch nicht entfernt*** die Rede sein.

Sollte, wie die Herren Pennington und Smith vermuthen, das sehr geringe Sublimat, der bei den ersten Reductionsversuchen des Verf. sich am Ende der Reductionsröhre gezeigt hatte, wirklich in Molybdänsäure bestanden haben, — was übrigens nicht als ausgemacht anzusehen ist, — so würde auch dadurch die Genauigkeit des Endresultates nicht beeinträchtigt worden sein, da nur diejenigen Versuche als gültige betrachtet wurden, bei denen jener Sublimat entweder (wie bei Versuch IV und V) nur in verschwindend geringer Menge oder (wie bei Versuch VI, VII und VIII) nicht einmal in Spuren aufgetreten war.[1])

Trotz alledem und um es an einer immerhin sehr beachtenswerthen Controle nicht fehlen zu lassen, hat der Verf. geglaubt, vor Wiederaufnahme seiner Bestimmungen das von der früheren Untersuchung noch vorhandene, sorgfältig aufbewahrte Material einer Behandlung nach dem Verfahren von Debray und Péchard (a. a. O.) unterwerfen zu sollen.

Zu diesem Zweck wurde der ganze Vorrath von metallischem Wolfram in Wolframsäure verwandelt und diese $1^1/_2$—2 Stunden lang bei Temperaturen zwischen 150°—200° der Wirkung eines Stromes von trocknem Chlorwasserstoffgas ausgesetzt. Da sich hierbei im vorderen Theile des Rohrs nicht

---

[1]) Die zu Versuch IV und V benutzte Wolframsäure war kurz zuvor noch einmal heftig und anhaltend über dem Gebläse ausgeglüht worden.

Für den Zweck der letzten drei Versuche wurde eine grössere, nicht genau gewogene Menge Wolframsäure (unter völliger Verflüchtigung eines dabei auftretenden geringen Sublimats) reducirt und das reducirte Metall durch langsam gesteigertes Erhitzen im unglasirten Porzellantiegel in Wolframsäure zurückverwandelt.

das geringste Sublimat zeigte, so war erwiesen, dass die zu den früheren Versuchen benutzte Wolframsäure ***keine Molybdänsäure*** enthalten hatte.

Obgleich somit der gegen die Zahl W = 184 erhobene Haupteinwand gefallen war und obgleich kaum erwartet werden konnte, dass mit demselben Material angestellte neue Versuche zu einem anderen Ergebniss führen würden als die früheren, hat der Verf. doch einige Bestimmungen ausgeführt, zu denen die mit Chlorwasserstoffgas behandelte Wolframsäure benutzt wurde, nachdem sie zuvor einige Male mit Salzsäure, dann ebenso oft mit Salpetersäure ausgekocht, vollständig ausgewaschen und nach dem Trocknen anhaltend im trocknen Luftstrome ausgeglüht worden war.

Was zunächst die Ausführung der Reductionsversuche betrifft, so sprach kein triftiger Grund dagegen, das früher angewandte Verfahren — wenn auch nicht ohne kleine Abänderungen — im Wesentlichen beizubehalten. Demgemäss sind die Reductionen in Röhren aus schwerst schmelzbarem böhmischen Glase ausgeführt worden, von denen bei richtiger Behandlung die zur völligen Reduction der Wolframsäure erforderliche hohe Temperatur eben noch ausgehalten wird, ohne dass sie zusammensinken oder sonst eine wesentliche Gestaltsveränderung erfahren.[1])

Das Reductionsrohr wurde in einem Liebig'schen Verbrennungsofen so placirt, dass der zu erhitzende Theil desselben in einer mit Platinblech ganz ausgelegten Rinne von starkem Eisenblech auf einer dünnen Lage von pulverisirtem Magnesit[2]) aufruhte. Als obere Schutzdecke für das Reductionsrohr diente eine Rinne von starkem Platinblech von solcher

---

[1]) Die Angabe von Dumas (a. a. O.), wonach alle Chemiker, die vor ihm das Atomgewicht des Wolframs bestimmt hatten, sich bei der Reduction der Wolframsäure eines Platinschiffchens bedient haben sollten, beruht also nachweislich auf einem Irrthum.

[2]) Es diente hierzu ein sehr reiner Magnesit von Frankenstein. Derselbe hat vor gebrannter Magnesia den Vorzug grösserer Dichtigkeit voraus und bietet ausserdem den Vortheil, dass die beim Erhiten sich daraus entwickelnde Kohlensäure nach Art einer Isolirschicht dem Anhaften der Magnesia am Glase entgegenwirkt.

Weite, dass sie (mit nach oben gekehrter Wölbung) in die untere Rinne wenig unterhalb des Randes bequem eingesetzt werden konnte.

Das Erhitzen (bis zur hellen Rothgluth) wurde erst dann unterbrochen, wenn sich in dem 10—12 Cm. aus dem Ofen hervorragenden, zur Stärke einer dünnen Federpose ausgezogenen Theile der Reductionsröhre nicht der geringste Wasserbeschlag mehr zeigte. — Ein mechanischer Verlust an Wolframsäure durch Verstäuben, wie es bei den Versuchen von Dumas (a. a. O.) angeblich beobachtet wurde, fand durchaus nicht statt, vorausgesetzt, dass der Wasserstoffstrom dauernd in gleichmässigem und langsamem Gange erhalten wurde. — Auch das Auftreten eines flüchtigen Sublimates im vorderen Theile der Röhre wurde in keinem Zeitpunkte der Reductionen beobachtet.

Von besonderer Wichtigkeit für das Gelingen und die Genauigkeit der Versuche war es, dass die benutzten Glasröhren nach der Reduction — abgesehen von einer geringen Abflachung — äusserlich keine wesentliche Veränderung erkennen liessen, — dass sie namentlich ihre ursprüngliche Glätte unverändert beibehalten hatten und von anhaftender Magnesia frei waren.— Die innere Röhrenwand erschien zwar — jedoch nur über der Reductionsstelle — wie mit einem dünnen Hauch bekleidet, in der unmittelbaren Umgebung des reducirten Wolframs sogar stark weissgetrübt, — offenbar die Folge eines oberflächlichen Angriffs der Glassubstanz durch die während der Reduction aufgetretenen heissen Wasserdämpfe; doch war von diesen Erscheinungen ein nachtheiliger Einfluss auf das Versuchsergebniss umso weniger zu fürchten, als sich im vorderen Röhrentheil nicht die geringsten Beschlagserscheinungen gezeigt hatten und also nachweislich (ausser dem Wasser) nichts Flüchtiges aus der Röhre entwichen war.[1])

Nach dem hier besprochenen Verfahren sind die Reductionsversuche I und II (s. unten) ausgeführt worden.

Mit gleicher Sicherheit wie im Glasrohr kann die Reduction der Wolframsäure auf dünnwandigen, unglasirten Porzellan-

[1]) Bei den Wägungen wurde eine dünnwandige Glasröhre von passender Grösse und Gestalt als Gegengewicht angebracht.

schiffchen im unglasirten Porzellanrohr bewirkt werden, — ein Verfahren, das zugleich gestattet, die Versuche in etwas grösserem Maassstabe auszuführen, als im Glasrohr angängig ist. Hierbei erscheint indess eine Vorsichtsmaassregel angezeigt, deren Nichtbeachtung leicht einen empfindlichen Fehler nach sich ziehen kann. Das Nähere darüber siehe in der Note.[1])

---

[1]) Nach den bei den Reductionen im Glasrohr beobachteten Beschlagserscheinungen lag die Vermuthung nahe, dass, wie dort das Glas, so hier das Porzellan an den mit der Wolframsäure in unmittelbarer Berührung befindlichen Stellen unter der Einwirkung der während der Reduction (bei heller Rothgluth) auftretenden heissen Wasserdämpfe einen schwachen, oberflächlichen Angriff erfahren und dass dieser auch hier von geringen Beschlagserscheinungen im Innern des Porzellanrohrs begleitet sein könne.

Da indess die innere Rohrwand der directen Beobachtung unzugänglich war und da auch das Rohr selbst wegen seiner Schwere nicht wohl mitgewogen werden konnte, so waren besondere Vorrichtungen nothwendig, um der Gefahr eines möglichen Verlustes vorzubeugen. Verf. hat daher, um in die die Reduction begleitenden Erscheinungen Einsicht zu gewinnen, folgenden Vorversuch angestellt.

Ein dünnes, gewogenes Platinblech, dessen Breite etwa $^2/_3$ vom inneren Umfange des Porzellanrohrs betrug und welches etwa doppelt so lang war als das Porzellanschiffchen, wurde cylindrisch zusammengebogen und bis in den mittleren Theil des Rohrs so eingeschoben, dass es die innere Wand des letzteren bis auf das zur Aufnahme des Schiffchens bestimmte untere Drittel völlig überkleidete. Darauf wurde das mit etwa 5 Grm. Wolframsäure beschickte Schiffchen soweit in das Rohr eingeführt, dass es etwa unter die Mitte der Platinbekleidung zu stehen kam und dann zur Reduction geschritten.

Nachdem diese beendigt war, zeigte sich das dem Rohr entnommene Platinblech in der oberen Wölbung — jedoch nur auf der mittleren Strecke, während die Endschichten blank geblieben waren — mit einem äusserst dünnen, weisslichen Hauch bekleidet. Dieser bestand aus einer minimalen, nur wenige Milligramme betragenden Menge von Kieselsäure, die, in dem während der Reduction gebildeten Wassergase (von der inneren Schiffchenwand) verdampft, sich in Folge ihrer geringen Flüchtigkeit alsbald an der das Schiffchen überwölbenden Platinbekleidung des Rohrs wieder angesetzt hatte, ohne von dem langsamen Wasserstoffstrome weiter fortgeführt zu werden. Es waren denn auch während der ganzen Reduction in der dem Porzellanrohr angefügten Glasröhre nicht die geringsten Beschlagserscheinungen bemerkbar geworden.

Die Gewichtszunahme des Platinblechs ergab die Menge des Beschlages; diese war dem Gewicht des Schiffchens, dem der Beschlag offenbar entstammte, hinzuzufügen.

Dies Verfahren hat bei dem Reductionsversuche III (s. unten) Anwendung gefunden.

Die mit dem reducirten Wolfram angestellten Oxydationsversuche sind unter Beobachtung derselben Cautelen wie früher ausgeführt worden, und es darf daher in dieser Hinsicht auf die frühere Abhandlung verwiesen werden. Nur das sei kurz bemerkt, dass bei den Wägungen für den Versuchstiegel stets ein dünnwandiger Tiegel von nahezu gleicher Gestalt und Grösse als Gegengewicht angebracht und dass nach der letzten Wägung das Gewicht des Versuchstiegels genau controlirt wurde.

Die Versuchsergebnisse waren die folgenden:

Reductionsversuche.

Versuch:	Angew. Wolframsäure:	Erhalt. Wolfram:	Wolfram in Proc.:	Sauerstoff in Proc.:	Atomgewicht (O=16):
I.	2,0738	1,6450	79,323	20,677	**184,14**
II.	4,0853	3,2400	79,309	20,691	**183,98**
III.	6,1547	4,8811	79,307	20,693	**183,96**
		Mittel:	79,313	20,687	**184,03.**

Oxydationsversuche.

Versuch:	Angew. Wolfram:	Erhalt. Wolframsäure:	Wolfram in Proc.:	Sauerstoff in Proc.:	Atomgewicht (O=16):
I.	1,5253	1,9232	79,311	20,689	**184,00**
II.	3,1938	4,0273	79,304	20,696	**183,92**
III.	4,7463	5,9848	79,314	20,686	**184,04**
		Mittel:	79,310	20,690	**183,99.**

Das Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen ist demnach = 184,01.

Die nahe Uebereinstimmung der vorstehenden Zahlen mit den vom Verf. selbst früher erhaltenen, sowie mit den von Marchand und von Dumas gefundenen berechtigt wohl zu dem Schlusse, dass das Atomgewicht des Wolframs wirklich

---

Nach dem bei diesem Vorversuche eingehaltenen Verfahren ist dann der Reductionsversuch III (s. oben) ausgeführt worden. Verf. hat Grund zu glauben, dass derselbe an Genauigkeit den Versuchen I und II nicht nachsteht.

durch die Zahl *184* ausgedrückt ist. Es liegt demnach, obgleich die neueren Versuche der Herren Pennington, Smith und Desi zu einem etwas höher liegenden Werthe geführt haben, zur Zeit kein triftiger Grund vor, von der bisher allgemein angenommenen Zahl abzuweichen.

Nach diesen Vorausschickungen erübrigt endlich noch, der Frage näher zu treten, woraus es sich erklären mag, dass die genannten Chemiker das Atomgewicht des Wolframs etwas höher als 184 gefunden haben. Dass sie ein sehr reines Material zu ihren Versuchen verwendet haben, steht nach dem von ihnen Mitgetheilten ausser Zweifel. Dagegen giebt das Detail der von ihnen gewählten Methoden in mancher Hinsicht Anlass zu nicht unbegründeten Bedenken.

Zunächst muss es in hohem Grade befremden, dass sie zwei der vornehmsten Grundsätze, die bei Atomgewichts-Bestimmungen befolgt zu werden pflegen und deren Befolgung nach allseitigem Urtheil dringend geboten erscheint, unberücksichtigt gelassen haben: sie haben ihre Bestimmungen — und dies gilt sowohl für die Oxydations- als für die Reductionsversuche — mit *ungewöhnlich kleinen Substanzmengen* ausgeführt und sie haben ferner — so ganz besonders bei den Reductionsversuchen — diese *Substanzmengen nur innerhalb ungewöhnlich enger Grenzen variirt.*

Es muss dies umsomehr auffallen, als sie in anderer Hinsicht unverkennbar bemüht gewesen sind, ihren Bestimmungen den Stempel höchster Genauigkeit aufzuprägen. Sie haben sich dadurch, wie dem Verf. scheint, in einen gewissen Widerspruch mit sich selbst gestellt. Denn es bezeichnet doch wohl einen Widerspruch, wenn einerseits die Gewichte der angewandten und der gefnndenen Substanz *bis auf Tausendstel von einem Milligramm* (d. h. bis in die sechste Decimale) genau angegeben, wenn ferner die Wägungsergebnisse auf den luftleeren Raum reducirt werden und wenn andererseits gerade diejenigen für Atomgewichts-Bestimmungen geltenden Grundsätze unbeachtet bleiben, deren Befolgung am ehesten ein genaues Resultat zu verbürgen vermag, deren Ausserachtlassung dagegen leicht Fehler nach sich ziehen

kann, die den Werth ***von ganzen Milligrammen*** erreichen, wenn nicht übersteigen.

Wie oben angegeben, haben die Herren Pennington und Smith ihre Oxydationsversuche mit 0,428228 Grm. bis 1,080973 Grm. Wolfram ausgeführt. Sollten die genannten Herren nicht erwogen haben, dass bei Anwendung so geringer Substanzmengen schon der kleinste Beobachtungsfehler einen erheblichen Rückschlag auf die gesuchte Atomgewichtszahl ausüben muss, — einen Rückschlag, den alle Empfindlichkeit der benutzten Wage und alles feinere Calcül weder zu verhindern noch auszugleichen vermag?[1]) So würde z. B. bei der Umwandlung von 0,5 Grm. Wolfram in Wolframsäure ein Verlust von je $^1/_4$ Milligrm. schon eine Hinaufrückung des Atomgewichts um je 0,35 bedingen.

Und gerade von ***Verlusten*** waren allem Anschein nach die Oxydationsversuche der Herren Pennington und Smith in erster Reihe bedroht. Diese Chemiker haben nämlich das metallische Wolfram behufs Ueberführung desselben in Wolframsäure ***im offenen Tiegel*** erhitzt und zwar, um einer vollständigen Oxydation sicher zu sein, in jedem einzelnen Falle ***10 Stunden lang.***[2]) Daraus, dass sich hierbei an dem in

---

[1]) In dem vortrefflichen, auch heute noch sehr lesenswerthen Artikel über „Atomgewichte" von Strecker (Handwörterb. 2. Aufl. 2, 1. Abtheil. S. 465) heisst es in Bezug auf die bei Atomgewichts-Bestimmungen zu beobachtenden Cautelen ausdrücklich: „Es muss hierzu ***eine grössere Quantität*** (Substanz) angewendet werden, damit die unvermeidlichen Wägungsfehler und die Differenzen im Gewichte der Apparate möglichst wenig Einfluss erhalten."

Diesen Grundsatz haben alle Chemiker, die sich in älterer und neuerer Zeit eingehend mit Atomgewichts-Bestimmungen beschäftigt haben, stets befolgt, es sei denn, dass ganz besondere Umstände es unräthlich oder unthunlich erscheinen liessen, grössere Substanzmengen in Arbeit zu nehmen.

[2]) Der Verf. ist ohne jede gewaltsame Beschleunigung der Oxydation in weit kürzerer Zeit zum Ziele gelangt. Selbst bei dem Oxydationsversuche III (s. oben), bei welchem fast 6 Grm. Wolframsäure erhalten wurden, betrug (nach häufig wiederholter Zurückziehung der Flamme) die eigentliche Erhitzungsdauer bis zum Eintritt constanter Wägungen etwa $2^1/_2$ Stunden. Dabei blieb der Tiegel nur in der ersten Periode (während das Wolframpulver verglimmte) zum kleineren Theil unbedeckt, wurde aber beim späteren Erhitzen stets ganz bedeckt gehalten.

der Entfernung von $^1/_2$ Zoll über dem Tiegel angebrachten grösseren Porzellandeckel kein bemerkbarer Beschlag angesetzt hatte, haben sie geschlossen, dass ein Verlust an Wolframsäure nicht stattgefunden habe.

Dass Wolframsäure sich verflüchtigt haben sollte, ist allerdings bei der grossen Beständigkeit dieser Verbindung selbst in hoher Hitze nicht wahrscheinlich. Konnten aber nicht ***während des 10stündigen Erhitzens im unbedeckten Tiegel*** schon durch die bei schwankender Temperatur im Innern des Tiegels unausbleiblich eintretende schwache Luftströmung minimale Substanzmengen mechanisch fortgeführt werden und unmittelbar über dem Tiegelrande entweichen, ohne die untere Fläche des grösseren Porzellandeckels zu erreichen?

Ausserdem haben die genannten Herren, soweit sich aus ihren Mittheilungen ersehen lässt, nicht die Vorsicht gebraucht, bei den Wägungen für den Versuchstiegel ein Gegengewicht von etwa gleicher Grösse und Oberfläche anzubringen, um den unvermeidlichen Wägungsfehler möglichst zu beschränken. — Auch wird der Nachweis dafür vermisst, dass die angewandten Tiegel nach 10stündigem Erhitzen nicht die geringste Gewichtsveränderung erfahren hatten.

Alle diese Bedenken werden nicht übertrieben und unberechtigt erscheinen, wenn man in Betracht zieht, ***wie klein*** in jedem einzelnen Falle die angewandte Substanzmenge und ***wie gross*** daher der nachtheilige Einfluss war, den selbst sehr geringe Verluste auf das Ergebniss der Bestimmungen auszuüben vermochten.

Bei der Beurtheilung der von den Herren Smith und Desi ausgeführten Reductionsversuche kann man einiges Befremden darüber nicht unterdrücken, dass diese Chemiker ihre sämmtlichen Bestimmungen mit fast gleich grossen Substanzmengen ausgeführt haben; diese zeigen in der That keine grössere Differenz, als durch die Zahlen 0,911974 Grm. bis 1,008074 Grm. ausgedrückt ist.

Mit Rücksicht hierauf kann die nahe Uebereinstimmung, welche die erhaltenen Resultate unter einander zeigen, nicht ohne Weiteres als ein Beweis für deren Richtigkeit gelten,

denn es liegt auf der Hand, dass — die Anwendung stets nahezu gleicher Substanzmengen und die Einhaltung stets gleicher Versuchsbedingungen vorausgesetzt — jeder etwa in der Methode liegende constante Fehler sich in nahezu gleicher Höhe und unbemerkt auf jede einzelne Bestimmung übertragen musste.

Der Verf. kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit nochmals — wie schon einmal bei früherem ähnlichen Anlass — die folgenden, sehr beachtenswerthen Worte von Dumas (a. a. O. S. 135) in Erinnerung zu bringen:

„Enfin, pour se mettre à l'abri de ces causes d'erreur constantes, qui, les circonstances étant identiques, exercent une influence toujours la même et conduisent à des resultats qui n'en sont pas moins inexacts quoique toujours semblables, j'ai évité de faire usage d'un même poids d'argent pour chacune de mes experiences. Dans la première j'ai opéré environ sur 5 grammes, dans la deuxième sur 10 et dans la troisième sur 20. Cet artifice, dont je recommande de nouveau l'emploi aux chimistes pour toutes les experiences délicates, est le plus sûr que je connaisse pour découvrir et mettre en évidence les causes d'erreur constantes que renferme une experience donnée."

Es spricht nicht eben zu Gunsten der von den Herren Smith und Desi gefundenen Zahl, dass bei der Ermittlung derselben auf eine der schärfsten Controlen für ihre Richtigkeit von vornherein verzichtet worden ist.

Ferner fällt es auf, dass die genannten Chemiker anstatt direct das bei der Reduction der Wolframsäure hinterbliebene Metall zu wägen, was doch das Einfachste und Nächstliegende gewesen wäre, das bei der Reduction gebildete Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen und aus dem Gewichte desselben das Atomgewicht des Wolframs berechnet haben. Wenn kein anderer, so war mit diesem Verfahren doch der Nachtheil verbunden, dass die Zahl der nöthigen Wägungen, die man bei Atomgewichts-Bestimmungen aus naheliegenden Gründen möglichst zu beschränken sucht, um eine erhöht wurde.

Ob aus den vom Hrn. Ref. in den Ber. 28, Ref. 224 angedeuteten Gründen bei diesen Reductionen die Gefahr eines geringen Wasserverlustes vorgelegen habe, mag hier dahingestellt bleiben.

Dagegen könnte durch die Anwendung von Platinschiffchen bei der Reduction möglicher Weise ein geringer Verlust herbeigeführt worden sein. Wie schon Dumas (a. a. O.) beobachtet hat, vereinigt sich bei hoher Hitze das reducirte Wolfram mit dem Platin zu einer grauen, spröden, krystallinischen Verbindung; diese aber dürfte, eben weil sie nach dem Erkalten krystallinisch erscheint, sich in der Hitze — wenigstens oberflächlich — im Zustande beginnender Erweichung befunden haben. Verf. hält nun die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass von dieser Verbindung kleine, noch nicht völlig reducirte Theilchen von Wolframoxyd umhüllt und der weiteren Einwirkung des Wasserstoffs entzogen werden konnten.[1])

So erscheinen auch die Reductionsversuche der Herren Smith und Desi nicht völlig einwandfrei und es fallen die dagegen geäusserten Bedenken umsomehr ins Gewicht, als auch bei dieser Versuchsreihe nur verhältnissmässig geringe, um den Werth von ***einem einzigen Gramm*** schwankende Substanzmengen verwendet wurden. — Und auch hier — ebenso wie bei den oben erwähnten Oxydationsversuchen — spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die einzelnen Bestimmungen von ***Verlusten*** getroffen wurden, die, wenn auch an sich gering, doch eine bemerkbare ***Erhöhung des Atomgewichts*** zur Folge haben mussten. Vielleicht darf hierin der Grund dafür gesucht werden, dass die genannten Chemiker bei ihren Untersuchungen zu einem die Zahl 184 etwas übersteigenden Werthe geführt worden sind.

Es ist gewiss dringend wünschenswerth, ja es ist nothwendig, dass die zur Zeit geltenden Atomgewichtszahlen, von denen viele sicher noch der Berichtigung bedürfen, immer von neuem revidirt werden, um dieselben in dem Maasse, in welchem unsere Untersuchungs-Methoden und unsere Apparate sich vervoll-

---

[1]) Es könnte sich damit möglicher Weise ähnlich verhalten wie mit der Anwendung glasirter Porzellanschiffchen. Darüber sagt Dumas (a. a. O.): „Glasirtes Porzellan begünstigt die Reduction der Wolframsäure zu einem Oxyd, welches der Glasur fest anhaftet und auf welches Wasserstoff keine weitere Wirkung ausübt."

kommnen, mehr und mehr der Wahrheit anzunähern. Soll sich aber in dieser Richtung ein wirklicher Fortschritt vollziehen, so können nur solche Methoden in Betracht kommen, die, ohne die für Atomgewichts-Bestimmungen geltenden allgemeinen Grundsätze unbeachtet zu lassen, sich als möglichst einwandfrei und den früher angewandten an Genauigkeit und Zuverlässigkeit überlegen erweisen.

Dass die von den Herren Pennington, Smith und Desi gewählten Methoden diesen Anforderungen in jeder Hinsicht entsprächen, wird man bei aller Anerkennung der Mühe und Sorgfalt, welche die genannten Herren auf die Ausführung ihrer Versuche verwendet zu haben scheinen, nicht wohl behaupten können.

Berlin, im Januar 1896.

Ueber zwei isomere Ketodicarbonsäuren;

von

W. O. Emery.

Der vor einigen Jahren bekannt gewordenen α-Acettricarballylsäureester[1]) und der β-Acettricarballylsäureester[2]) sowie mehrere analog zusammengesetzte, noch nicht beschriebene Ketotricarbonsäureester bilden das Ausgangsmaterial zur Darstellung einer Reihe Ketodicarbonsäuren, welche sehr interessante Verhältnisse bei der Anhydridbildung zeigen.

Nach Analogie der Einwirkung von Mineralsäuren auf Acetessigester und substituirte Acetessigester liesse sich aus dem α-Acettricarballylsäureester und dem β-Acettricarballylsäureester bei der Verseifung mit Salzsäure die Entstehung von zwei isomeren Ketonsäuren, die Acetonylbernsteinsäure und die β-Acetglutarsäure voraussehen, und zwar gemäs folgenden Gleichungen:

---

[1]) Ber. **23**, 3756. [2]) Das. S. 3755.

$$\begin{array}{l} CH_3COCHCO_2R \\ \quad\quad | \\ \quad CHCO_2R + 3H_2O = \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2CO_2R \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_3COCH_2 \\ \quad\quad | \\ CHCO_2H + 3ROH + CO_2, \\ \quad\quad | \\ CH_2CO_2H \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \quad CH_2CO_2R \\ \quad\quad | \\ CH_3COCCO_2R + 3H_2O = \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2CO_2R \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_2CO_2H \\ \quad\quad | \\ CH_3COCH \\ \quad\quad | \\ CH_2CO_2H \end{array} \quad + 3ROH + CO_2.$$

Die Erfahrung hat in der That gezeigt, dass sich die Verseifung im angedeuteten Sinne vollzieht, jedoch erhält man aus dem β-Acettricarballylsäureester nicht die freie β-Acetglutarsäure, sondern ihr Anhydrid.

Acetonylbernsteinsäure, $\begin{array}{l} CH_3COCH_2.CHCOOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CH_2COOH \end{array}$.

Zur Darstellung dieser Säure wurde der α-Acettricarballylsäureester mit dem doppelten Vol. Salzsäure (spec. Gew. 1,11) so lange am Rückflusskühler gekocht, bis sich keine Kohlensäure mehr durch vorgelegtes Barytwasser nachweisen liess. Nach Eindampfen des Verseifungsprodukts auf dem Wasserbade erstarrte der farblose rückständige Syrup beim Erkalten krystallinisch. Zum Zweck der Analyse wurde die Säure zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt. Die erhaltenen Blättchen zeigten den Schmelzp. 107° und ergaben bei der Verbrennung Folgendes:

1. 0,1505 Grm. Subst. lieferten 0,2656 Grm. CO_2 u. 0,0778 Grm. H_2O.
2. 0,1516 Grm. Subst. lieferten 0,2676 Grm. CO_2 u. 0,0792 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_5$:	Gefunden: 1.	2.
C	48,28	48,13	48,14 %
H	5,75	5,74	5,80 „.

Die neue Säure löst sich leicht in Wasser.

Das Silbersalz, aus dem neutralen Ammoniumsalz mit Silbernitrat dargestellt, bildet einen weissen, gelatinösen Niederschlag, der beim Trocknen hornartig wird.

0,2340 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,1303 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_7H_8O_5Ag_2$:	Gefunden:
Ag	55,67	55,68 %.

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren einer wässrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat erhalten, bildet beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung aus Prismen bestehende Warzen. Letztere, exsiccatortrocken, ergaben bei der Analyse folgende Zahlen.

1. 0,2634 Grm. Substanz lieferten, mit Schwefelsäure geglüht, 0,1972 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,2041 Grm. Substanz lieferten, mit Schwefelsäure geglüht, 0,1526 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_8O_5Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	44,33	44,02	44,01 %

Aus verdünntem Alkohol erhält man das Salz als ein feines, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop äusserst dünne Platten darstellt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde eine Baryumbestimmung ausgeführt.

0,1566 Grm. Substanz gaben 0,1174 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_8O_5Ba$:	Gefunden:
Ba	44,33	44,08 %

Anhydrid der Acetonylbernsteinsäure.

Wird die Acetonylbernsteinsäure der Destillation im Vacuum, in einem zu diesem Zweck dienenden Fractionskolben[1]), unterworfen, so destillirt unter etwa 12 Mm. Druck bei ca. 200° (Temp. des Bades 220°) ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches beim Erkalten zu einer aus äusserst feinen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Letztere zeigten den Schmelzp. 75°. In Chloroform sind die Nadeln leicht, in Schwefelkohlenstoff dagegen schwer löslich. Sie wurden daher zum Zweck der Reinigung in wenig Chloroform gelöst, und diese Lösung dann bis zur beginnenden Trübung mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Es entstanden kleine, weisse Prismen vom Schmelzp. 95°, welche bei der Elementaranalyse auf das Anhydrid der Acetonylbernsteinsäure stimmende Zahlen lieferten.

1. 0,1508 Grm. Substanz gaben 0,2962 Grm. CO_2 u. 0,0690 Grm. H_2O.
2. 0,1510 Grm. Substanz gaben 0,2964 Grm. CO_2 u. 0,0694 Grm. H_2O.

[1]) Ber. 24, 597.

	Berechnet für $C_7H_8O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	53,85	53,57	53,54 %
H	5,13	5,08	5,11 „
O	41,02 %	—	—.

Das Anhydrid löst sich verhältnissmässig leicht in heissem Wasser und geht dabei glatt in die freie Säure über. Dadurch unterscheidet es sich scharf von dem noch zu beschreibenden Anhydrid der β-Acetglutarsäure.

Anhydrid der β-Acetglutarsäure.

Es gelang mir noch nicht, die Säure völlig frei von ihrem Anhydrid herzustellen, dagegen konnte dieselbe durch das Silber- sowie Baryumsalz leicht charakterisirt werden.

Kocht man den β-Acettricarballylsäureester mit starker Salzsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, dampft dann das Produkt auf dem Wasserbade zu einem Syrup ein, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten strahlig krystallinisch. Die Masse besteht der Hauptmenge nach aus einem Anhydrid der β-Acetglutarsäure. Werden die Krystalle von dem anhängenden Oel befreit und aus Aether oder Wasser umkrystallisirt, so zeigen sie den Schmelzp. 102°. Auch beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Schwefelkohlenstoff erhält man Prismen vom Schmelzp. 102°. Unterwirft man das den zuerst entstandenen Krystallen anhaftende Oel der Destillation unter stark vermindertem Druck, so geht unter einem Duuck von etwa 12 Mm. und bei einer Temperatur von 205°, nachdem alles Wasser und Salzsäure entfernt, ein dickflüssiges, farbloses Oel über, welches beim Erkalten zu feinen Nadeln erstarrt. Letztere einmal aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, zeigen den Schmelzp. 102°. Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_7H_8O_4$.

1. 0,1504 Grm. Substanz (des destillirten Produkts) ergaben 0,2952 Grm. CO_2 und 0,0689 Grm. H_2O.

2. 0,1530 Grm. Substanz (des eingedampften und aus Aether umkrystallisirten Produkts) gaben 0,3002 Grm. CO_2 und 0,0704 Grm. H_2O.

3. 0,1513 Grm. Substanz (des aus Wasser umkrystallisirten Produkts) gaben 0,2974 Grm. CO_2 und 0,0701 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_8O_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	53,85	53,52	53,51	53,61 %
H	5,13	5,09	5,11	5,15 „
O	41,02 %	—	—	—.

Wie aus Wasser, so lässt sich das Anhydrid ebenfalls aus Methyl-, sowie Aethylalkohol unverändert umkrystallisiren. Durch mehrstündiges Erhitzen seiner wässrigen Lösung auf Wasserbadtemperatur konnte das Anhydrid bis jetzt nicht vollständig in die freie Säure umgewandelt werden. Die Neigung der β-Acetglutarsäure zur Anhydridbildung scheint eine aussergewöhnlich grosse zu sein.

Das Silbersalz der β-Acetglutarsäure, aus dem neutralen Ammoniumsalz dargestellt, bildet einen weissen, gelatinösen Niederschlag.

0,1886 Grm. Substanz geglüht, lieferten 0,1044 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_7H_8O_4Ag_2$:	Gefunden:
Ag	55,67	55,35 %.

Das Baryumsalz aus Wasser bildet weisse Krystallwarzen, die über Schwefelsäure getrocknet zu einem weissen Mehl zerfallen.

1. 0,2019 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,1511 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,1560 Grm. Substanz (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0,1172 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_8O_5Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	44,33	44,00	44,17 %.

Das Baryumsalz aus verdünntem Alkohol bildet kaum deutliche Krystalle.

0,1530 Grm. Substanz (lufttrocken) gaben 0,0986 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_8O_5Ba+3H_2O$:	Gefunden:
Ba	37,73	37,88 %.

Ich unterlasse es, meine Ansichten über die Constitution eben besprochener Anhydride zu äussern, bis weitere Versuche, welche sich eines guten Verlaufs erfreuen, eine endgültige Entscheidung darüber herbeigeführt haben.

Zur Einwirkung von β-Bromlävulinsäureester auf Natriummalonsäureester;

von

W. O. Emery.

Durch Einwirkung von β-Bromlävulinsäureester[1]) sowie auch β-Chlorlävulinsäureester[2]) auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters erhielten Conrad und Guthzeit den Ester einer Ketotricarbonsäure, die sie als α-Carboxyl-β-Acetylglutarsäure bezeichneten und der sie folgende Constitutionsformel zuschrieben:

$$\begin{array}{l} CH_3COCH \,.\, CH_2COOH \\ \quad\quad\quad\

Nun kam mir der Gedanke, die β-Acetylglutarsäure von Conrad und Guthzeit möchte am Ende gar kein Derivat der Glutarsäure, vielmehr ein Abkömmling der Bernsteinsäure sein, also identisch mit der Acetonylbernsteinsäure aus α-Acettricarballylsäureester. Darnach hätte der Natriummalonsäureester auf den β-Bromlävulinsäureester so gewirkt, als ob das Brom in der α-Stellung zum Carbäthoxyl sich befände. Diese auf den ersten Blick anomale Wirkungsweise wäre nur so zu erklären, dass man annähme, der als Alkali reagirende Natriummalonsäureester bewirke zunächst bei dem β-Bromlävulinsäureester eine Abspaltung von Halogenwasserstoff unter gleichzeitiger Entstehung von Malonsäureester und Acetacrylsäureester. Die zweite Phase im Reactionsverlauf würde dann sein, entweder eine Vereinigung von Acetacrylsäureester mit Malonsäureester oder ein Zusammentreten von Acetacrylsäureester, und zwar gemäss der Michael'schen Regel[1]), indem das Natriumatom in die β-Stellung, der Rest des Malonsäureesters in die α-Stellung tritt. Folgende Gleichungen mögen die eben entwickelten Annahmen zur Veranschaulichung bringen:

$$CH_3COCHBrCH_2CO_2R + NaCH(CO_2R)_2 = CH_3COCH{=}CH.CO_2R + CH_2(CO_2R)_2 + NaBr$$

I.
$$CH_3COCH + \begin{matrix} H \\ | \\ CH(CO_2R)_2 \end{matrix} = CH_3COCH_2.\underset{\displaystyle CH(CO_2R)_2}{\underset{|}{CH}}.CO_2R$$
$$RCO_2CH$$

$$CH_3COCHBrCHCO_2R + NaCH(CO_2R)_2 = CH_3COCH{=}CH.CO_2R + CH_2(CO_2R)_2 + NaBr$$

II.
$$CH_3COCH + \begin{matrix} Na \\ | \\ CH(CO_2R)_2 \end{matrix} = CH_3COCHNaCHCO_2R$$
$$RCO_2CH$$

Im ersten Fall würde der Ester einer Acetonylcarboxylbernsteinsäure, im zweiten Fall das Natriumsalz desselben Esters entstehen, der bei der Verseifung mit Mineralsäuren die Acetonylbernsteinsäure liefern müsste. Nur der Versuch konnte entscheiden, welcher Art der Reactionsverlauf entspräche. Ich habe daher die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-Bromlävulinsäureester[2]) einem erneuerten

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 522.

[2]) Der β-Bromlävulinsäureester ist durch Bromirung der freien Säure und Ueberführung letzterer in den Ester, durch Bromirung des Esters und schliesslich durch Ueberführung des Dibromvalerolactons in den Ester bereitet werden.

Studium unterworfen; ferner liess ich den Acetacrylsäureester[1]) auf Malonsäureester bei höherer Temperatur einwirken, jedoch fand keine Vereinigung der Ester statt, also musste die erste Annahme, wie oben dargelegt, aufgegeben werden. Schliesslich stellte es sich heraus, dass sich das Natriumsalz des Malonsäureesters mit dem Acetacrylsäureester verhältnissmässig leicht verbindet; es entsteht derselbe Ester, den man aus dem β-Bromlävulinsäureester erhält. Beide Ester lassen sich in eine und dieselbe Säure vom Schmelzp. 107° (109° nach Conrad und Guthzeit) überführen, und ist diese Säure nichts anderes als die Acetonylbernsteinsäure. Die Eigenschaften der Säure, sowie ihrer Salze und Ester stimmen mit denjenigen der Acetonylbernsteinsäure aus α-Acettricarballylsäureester aufs Genaueste überein. Im Nachfolgenden gebe ich den Verlauf der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-Bromlävulinsäureester sowie auf Acetacrylsäureester.

Acetonylcarboxybernsteinsäureester,

$$CH_3COCH_2CHCO_2R$$
$$\quad\quad\quad

2. Aus Natriummalonsäureester und Acetacrylsäureester.

64 Grm. Natriummalonsäureester, in absolutem Aether suspendirt, wurden mit 50 Grm. Acetacrylsäureester versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das Natriumsalz löste sich in der ätherischen Flüssigkeit auf. Das Produkt wurde zunächst durch Destillation von dem grössten Theil des Aethers befreit, dann mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, das abgeschiedene Oel zuerst mit Soda, danach mit Wasser gewaschen und im Vacuum rectificirt. Der Siedepunkt lag unter 11 Mm. Druck bei 188°. Die Analyse bewies die Reinheit des Präparates.

0,1681 Grm. Substanz gaben 0,3409 Grm. CO_2 u. 0,1112 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_7$:	Gefunden:
C	55,63	55,31 %
H	7,28	7,35 „
O	37,08	— „.

Das spec. Gew. beträgt: $d\frac{20}{4} = 1{,}1324$.

Um den Acetonylcarboxybernsteinsäureester in Acetonylbernsteinsäure zu verwandeln, wurde derselbe mit dem doppelten Volumen mässig starker Salzsäure so lange am Rückflusskühler gekocht, bis keine Kohlensäure mehr durch vorgelegtes Barytwasser nachzuweisen war. Zur Isolirung der Säure dampfte man das Produkt der Verseifung auf dem Wasserbade ein, wobei der rückständige Syrup beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die Krystalle, zwei Mal aus Chloroform umkrystallisirt, ergaben Blättchen vom Schmelzp. 107°.

1. 0,1513 Grm. Substanz gaben 0,2665 Grm. CO_2 u. 0,0782 Grm. H_2O.
2. 0,1505 Grm. Substanz gaben 0,2650 Grm. CO_2 u. 0,0770 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_5$:	Gefunden: 1.	2.
C	48,28	48,03	48,02 %
H	5,75	5,74	5,70 „
O	45,98 %	—	— .

Die soeben besprochene Reaction liefert einen weiteren Beitrag zur Vereinigung von Malonsäureester, bezw. Natriummalonsäureester mit den Estern ungesättigter Säuren.[1])

[1]) Claisen, Ann. Chem. 218. 161. — Michael, dies. Journ. [2] 35, 249. — Auwers, Ber. 24, 307.

Nachdem es sich herausgestellt hat, dass sich der β-Bromlävulinsäureester dem Natriummalonsäureester gegenüber als ein α-Substitutionsprodukt verhält, dürfte man voraussetzen, der Natriumacetessigester würde auf ähnliche Art mit dem β-Bromlävulinsäureester in Reaction treten.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich es für zweckmässig erachtet, die Versuche von Knorr[1]) zu wiederholen, ferner die Einwirkung von Natriumacetessigester auf Acetacrylsäureester zu studiren. In der That erhielt ich einen schön krystallisirenden Ester von der Zusammensetzung: $C_{13}H_{20}O_6$, welcher beim Kochen mit Salzsäure in die entsprechende Säure übergeführt werden konnte.

Ueber α- und β-Benzoyltricarballylsäureester;

von

W. O. Emery.

α-Benzoyltricarballylsäureester.

Zu einer Auflösung von 2,4 Grm. Natrium in 30 Grm. absolutem Alkohol wurden 20 Grm. Benzoylessigester und darauf 22 Grm. Chlorbernsteinsäureester gesetzt. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Abscheidung von Chlornatrium beendet. Der benzoylirte Tricarballylsäureester wurde in üblicher Weise abgeschieden und gereinigt, worauf derselbe dann der Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen wurde. Unter etwa 16 Mm. Druck destillirte ein dickflüssiges, grünlich fluorescirendes Oel bei 250°. Die Elementaranalyse führte zu der Formel: $C_{19}H_{24}O_7$.

0,1580 Grm. Substanz gaben 0,3615 Grm. CO_2 u. 0,0951 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_7$:	Gefunden:
C	62,65	62,40 %
H	6,59	6,68 „
O	30,77	— „.

[1]) Knorr, Ber. 19, 47.

Der neue Ester ist gemäss folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_5COCHNaCO_2R + \begin{matrix} CHCl \cdot CO_2R \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2R \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5COCHCO_2R \\ | \\ CHCO_2R \\ | \\ CH_2CO_2R \end{matrix} + NaCl.$$

Das spec. Gew. beträgt: $d\frac{20}{4} = 1{,}14557$.

Der α-Benzoyltricarballylsäureester geht beim Kochen mit starker Salzsäure in die Phenacylbernsteinsäure vom Schmelzp. 156°—157° über. Letztere erhält man auch einerseits aus dem Einwirkungsprodukt von Phenacylbromid und Natriumäthenyltricarbonsäureester beim Kochen mit Salzsäure, andererseits aus dem Produkt der Einwirkung von β-Brom-β-Benzoylpropionsäureester auf Natriummalonsäureester, ebenfalls durch Kochen mit Salzsäure. Sitzt das Bromatom des β-Benzoylpropionsäureesters am β-Kohlenstoffatom, was hier vorausgesetzt wird, so verläuft letztere Reaction ganz analog der Einwirkung von β-Bromlävulinsäureester auf Natriummalonsäureester. Eine Beschreibung dieses Esters soll in nächster Zeit erscheinen.

Die Phenacylbernsteinsäure liefert beim Erhitzen auf 240° im Vacuum ein Anhydrid: $C_{12}H_{10}O_4$, vom Schmelzp. 147°—148°.

β-Benzoyltricarballylsäureester.

Zu einer Auflösung von 2,5 Grm. Natrium in 30 Grm. absolutem Alkohol fügte man 30 Grm. Benzoylbernsteinsäureester und darauf 18 Grm. Bromessigester. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad fand eine reichliche Abscheidung von Bromnatrium statt. Nach halbstündigem Kochen wurde der gebildete Ester abgeschieden und der Rectification im Vacuum unterworfen. Eine Fraction erhielt man, welche unter 14 Mm. Druck bei 225° (Temp. des Bades 250°) siedete. Die Analyse dieses hellgelben Oeles führte zu der Formel: $C_{19}H_{24}O_7$.

0,1538 Grm. Substanz gaben 0,3536 Grm. CO_2 u. 0,0901 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}O_7$:	Gefunden:
C	62,65	62,66 %
H	6,59	6,51 „
O	30,77	— „.

Der neue Ester entsteht nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} CH_2CO_2R \\ | \\ C_6H_5COCNaCO_2R \end{matrix} + CH_2BrCO_2R = \begin{matrix} CH_2CO_2R \\ | \\ C_6H_5COC.CO_2R \\ | \\ CH_2CO_2R \end{matrix} + NaBr.$$

Das spec. Gew. beträgt: $d\frac{20}{4} = 1{,}14783$.

Durch längeres Kochen mit conc. Salzsäure lässt sich der β-Benzoyltricarballylsäureester in die β-Benzoylglutarsäure überführen. Die ausgeprägte Neigung zur Anhydridbildung, welche bei der β-Acetglutarsäure beobachtet worden ist, habe ich bei dem β-Benzoylderivat noch nicht gefunden.

Die Frage nach der Anhydridbildung bei Ketodicarbonsäuren verdient ein eingehendes Studium; ich habe es unternommen, oben erwähnte Säuren, sowie mehrere Homologen derselben in grösseren Mengen darzustellen, um ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung genau zu prüfen.

Crawfordsville, Ind., U.S.A., Wabash College,
11. Februar 1896.

Ueber die Reactionen des Bilirubins mit Jod und Chloroform;

von

J. L. W. Thudichum.

Versuche. Ein halbes Gramm Bilirubin von der durch die Formel $C_9H_9NO_2$ ausgedrückten Zusammensetzung, in etwas mehr als einem Liter Chloroform gelöst, und mit einer Lösung von Jod in absolutem Alkohol versetzt, nimmt eine dunkelrothe Farbe an. Selbst nach 24stündigem Einwirken eines Ueberschusses von Jod ist die Lösung dunkelroth. Schüttelt man sie mit Wasser und filtrirt das letztere durch ein benetztes Filter, so erhält man eine rein weisse Lösung, die mit Stärke keine Färbung giebt. Aber beim Zusatz von Salpetersäure wird Jod frei, und eine tief blaue Färbung beweist, dass Jodwasserstoffsäure in Lösung war. Da vorher kein Wasser

gegenwärtig war, konnte primäre Oxydation nicht stattfinden; also bleibt nur Substitution zur Charakterisirung des Vorgangs; das Produkt desselben ist roth.

Grünes Nebenprodukt. Sichert man die Chloroformlösung gegen die Wirkung allen Lichtes, so bilden sich kaum Spuren eines grünen Produkts, erst Licht oder Wärme bilden ein solches. Wenn die noch nicht mit Jod gesättigte rothe Lösung mit Wasser geschüttelt und dem Licht ausgesetzt wird, färbt sie sich in wenigen Stunden grün, und wird trüb vom Absetzen eines grünen Niederschlags. Diese Reaction findet offenbar zwischen dem noch nicht jodirten Bilirubin und dem Chloroform durch Licht statt; sie entzieht sich der Analyse, da die Menge des Produkts sehr gering ist und es sicher aus mehreren Körpern besteht, die alle sehr complicirter und veränderlicher Natur sind. Sicher ist kein Biliverdin dabei. Auch in der Lösung in Chloroform allein bildet Jod kein Biliverdin. Denn Biliverdin, als unlöslich in Chloroform, würde sich ausscheiden und frei von Chlor sein; der grüne Absatz enthält aber Chlor, und alles jodirte Bilirubin ist löslich in Chloroform; daher ist das jodirte Bilirubin, auch wenn es von beigemischter Substanz grün aussehen sollte, kein Biliverdin.

Bilirubin und Joddampf. Bilirubin reagirt mit Bromdampf schnell in präciser Weise und bildet Dibrom-Bilirubin, $C_9H_7Br_2NO_3$, allein mit Joddampf geht es selbst bei 100° keine Reaction ein. 0,2830 Grm. Bilirubin wurden während 7 Stunden mit in trockner Luft suspendirtem Joddampf bei 100° behandelt; die rothe Substanz wurde nur ein wenig braun, und zwar nur auf der Oberfläche, gerade wie sie durch Luft und Licht beeinflusst wird, das Gewicht des Apparats war nach dem Abdampfen des Jods nur um 0,0080 Grm., sage um 8 Milligrm. gestiegen; das Gewicht des Bilirubins hatte sich von 0,2830 Grm. auf 0,2910 Grm. vermehrt.

Bilirubin mit Jod in Chloroformlösung. Das oben erwähnte Experiment, welches bewiesen hatte, dass sich dabei kein Biliverdin bilde, wurde weiter verfolgt, und die Produkte wurden spectroskopisch untersucht. Dabei erhielt ich an einem Tage allein 13 verschiedene Spectra von verschieden gefärbten Produkten, welche allein schon beweisen, dass Jod in Chloro-

form auf Bilirubin eine sehr verwickelte und vielseitige Reaction ausüben muss.

Lösung der Produkte in kaustischem Natron. Um wo möglich das jodirte Bilirubin zu isoliren, wurde die Lösung mit kaustischem Natron geschüttelt; alles Gefärbte ging in die alkalische Lösung über, und diese wurde gelblich ziegelroth; ihre Spectren zeigten Totalabsorption bis Gelb, bei Verdünnung ein Absorptionsband in Grün, schwaches Blau, bei weiterem Verdünnen wurde das Band schmäler.

Ansäuerung der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure. Beim Zusatz von Säure erschienen zwei Körper, einer A wurde gefällt als dunkelviolette Masse, welche sich in Alkohol mit purpurvioletter Farbe löste, und ein diffuses, breites Absorptionsband an Stelle des Grüns zeigte; etwas concentrirtere Lösungen liessen gar kein Licht durch; ein zweiter Körper B blieb mit violetter Farbe in dem sauren Wasser beim Natriumsulfat in Lösung; sein Spectrum war dem vorigen ähnlich, hatte aber sein Maximum der Absorption unsymmetrisch nach Blau gerückt; das Blau war klarer als das in der Alkohollösung.

Ansäuerung mit Salzsäure. Fällt man mit Salzsäure, so sehen die Produkte wieder anders aus; die saure, violette Lösung B hat ein breiteres Band über Grün und Gelb, während der gefällte violette Körper A, in Chloroform gelöst, ein schmales Band in Grün zeigt. Dasselbe Spectrum giebt der Chloroform-Auszug des durch Schwefelsäure gefällten Körpers A. Beim Stehen, also mit der Zeit, durch Licht, durch Erwärmen, oder Zusatz von Reagentien verändern sich alle Produkte, sowohl im Aussehen als im Spectrum und natürlich in ihrer Zusammensetzung.

Grüne Substanz, welche sich während der Jodbehandlung absetzt. Abfiltrirt, wird sie beim Trocknen beinahe schwarz; ist löslich in Alkohol, verblasst jedoch bedeutend mit der Zeit; die Lösung hat eine enorme, allgemeine Absorptionskraft, aber wenn sehr verdünnt, zeigt sie ein schwaches Band in Grün.

Chloroformlösung nach Behandlung mit kaustischem Natron. Rosenfarbiges Produkt. Die Lösung,

anfangs farblos, wurde beim Stehen rosenfarbig, und zeigte ein scharfes Absorptionsband über Gelb und Grün. Neue Behandlung mit kaustischem Natron entfernte den rosenrothen Körper. Nur nach vielen derartigen Behandlungen blieb die oft erneute Bildung der Rosenfarbe aus.

Flüchtiges scharfes Produkt. Bei der Destillation des Chloroforms blieb ein anfangs flüssiges, gelbes Produkt im Kolben, welches bei etwas höherer Temperatur verdampfte und in den Kühler überging. Es hatte einen furchtbar reizenden Effect auf die Augen und verursachte heftigen schmerzhaften Krampf der Orbikularmuskeln mit Thränen, so dass der Laborant längere Zeit nicht, dann Stunden lang nur schlecht sehen konnte.

Wenn man nun bedenkt, dass alle diese Produkte aus einem halben Gramm Bilirubin in etwas mehr als einem Liter Chloroform gelöst erhalten wurden, so sieht man, dass hier von einer glatten Reaction gar nicht die Rede sein kann. Nicht weniger als fünf Produkte, die violetten Körper A und B, die grüne Substanz, die rosenfarbige Substanz und das flüchtige, scharfe Produkt sind alle verschieden, und was das schlimmste ist, sie ändern sich unaufhörlich in ihren Lösungen oder beim Trocknen, gerade wie die analogen Bromirungsprodukte des Bilirubins. Ich habe deshalb den schwierigen Gegenstand nicht weiter verfolgt, obwohl mir mehr als genügende Mengen von mir dargestellten reinen Bilirubins zur Verfügung stehen. Zu derselben Resolution war ich bereits vor vielen Jahren gekommen, auf Grund früherer Versuche; dieselben sind durch die gegenwärtigen nur bestätigt worden.

Versuchte Anwendung des Jods zur Bestimmung des Bilirubins. In dem von Prof. Pflüger in Bonn herausgegebenen Archiv für die Physiologie, 57, (1894) 1—57, findet sich ein Aufsatz von Dr. Adolf Jolles in Wien mit dem Titel „Beiträge zur Kenntniss der Galle und eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bilirubins in menschlicher und thierischer Galle“. Der Verf. gründet seine ganze Arbeit auf die angebliche Entdeckung des Prof. Maly (in Prag) aus dem Jahre 1868, wonach das „Bilirubin“ durch Brom vermittelst eines Oxydationsprocesses in „Biliverdin“ verwandelt werden sollte. Er übersieht dabei vollständig, dass sein Gewährsmann im

October 1875, im dritten Theil des 72sten Bandes der Berichte der Wiener Akademie, in Folge meiner bereits im Jahre 1872 veröffentlichten und Hrn. Maly brieflich mitgetheilten Entdeckung, wonach die Wirkung des Broms auf Bilirubin nicht in einer Oxydation, sondern in einer Substitution besteht, alle seine früheren, diesbezüglichen Angaben in Erdmann's „Journal für pract. Chemie" 1868, in den Bänden 57, 59 und 70 der „Akademie-Berichte", und im 163sten Band von „Liebig's Annalen", widerrufen, und meine Entdeckung und Priorität derselben anerkannt hat. Die Basis, auf welche Hr. Adolf Jolles seine Arbeit zu gründen meinte, war daher schon beinahe 20 Jahre vor deren Beginn aus dem Reich der Thatsachen verschwunden. Ich habe die bezüglichen Abschnitte der bei diesen Verhandlungen entstandenen Controverse nothgedrungen in Aufsätzen abgehandelt, welche in „Pflüger's Archiv", in „Liebig's Annalen", den Londoner „Chemical News", in meinen „Annals of Chemical Medicin" 1, 320, in meinen „Grundzügen der anatomischen und klinischen Chemie", Berlin 1886 und als Pamphlet erschienen sind.

Obwohl Hr. Jolles sich auf Maly's angebliche Resultate stützte, erhielt er doch beim anderweitigen Studium des Bilirubins und seiner vermeintlichen Oxydation Resultate, welche von denen Maly's, man könnte sagen, nothwendiger Weise, als vom Autor bereits widerrufen, abweichen. Allein betreffs der Resultate dieses Studiums werden wir auf zukünftige Mittheilungen verwiesen.

Der Aufsatz des Hrn. Jolles beginnt mit der ganz unbedingten Angabe, dass das Bilirubin durch (eine alkoholische Lösung von) Jod in Biliverdin verwandelt werde. Diese Behauptung ist indessen nur eine aus der angeblichen und widerlegten Reaction des Broms hergeleiteten Analogie und fällt deshalb mit ihrem Muster. Es ist auch gar kein Versuch gemacht, die angebliche Reaction zu begründen, es sind keinerlei Produkte isolirt oder analysirt worden. Ich könnte mich daher mit dem Resultat begnügen, dass, da die Prämissen des Hrn. Jolles gar nicht existiren, seine Thesen nothwendiger Weise dasselbe Schicksal haben. Allein eine Abhandlung von mehr als 50 Seiten über eine eventuell so wichtige Sache ist viel zu complicirt, als dass man den nicht speciell unterrichteten

Leser die unumgänglichen Hauptschlüsse darüber nicht bekannt zu geben für Pflicht halten sollte.

Spectroskopische Angaben. Auf S. 3 seiner Abhandlung sagt Hr. Jolles, er habe die Identität seines grünen Produkts, aus Galle oder Bilirubin durch Jod erhalten, mit reinem Biliverdin spectroskopisch bewiesen. Nun hat aber das aus Bilirubin durch Einfluss von Soda als Lösungsmittel und Luft als Oxydationsmittel dargestellte Biliverdin keine specifischen Absorptionsschatten in seinem Spectrum. Daraus allein folgt, dass, da Jolles' grüne Produkte, durch Jod aus Galle oder Bilirubin erhalten, solche Absorptionen zeigen, diese Produkte nicht mit Biliverdin identisch sind.

Unbegründete Formeln. Damit verschwindet die in der Abhandlung verschiedentlich wiederholte Formel, wonach eine Molekel sogenannten Bilirubins 4 Atome Jod und zwei Molekel Wasser zur Oxydation zu Biliverdin erfordern und aufnehmen solle. Da die Reaction überhaupt nicht existirt, so müssen die den Pigmenten zugeschriebenen Formeln ungültig sein.

Herr Jolles wiederholt die irrige Angabe, Maly und Städeler hätten die Formel des Biliruhins als $C_{32}H_{36}N_4O_6$ „bestimmt". Allein Maly hat überhaupt keine Formel für Bilirubin bestimmt; er hat es nicht einmal vollständig analysirt, und insbesondere den Stickstoff seines Präparats weder gemessen noch gewogen. Er war daher gar nicht in der Lage, eine Formel zu berechnen. Nur Städeler hatte dem Bilirubin die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ beigelegt, dieselbe aber um 1870 verdoppelt, um dasselbe als eine sechsbasische Säure darstellen zu können. Dieser ganz ungerechtfertigte Versuch ist vollständig misslungen.

Zur Begrüdung der Angabe, Maly habe die Formel des durch Umwandlung des Bilirubins erhaltenen Biliverdins als $C_{32}H_{36}N_4O_8$ festgestellt, citirt Jolles dessen Aufsatz in diesem Journal **104**, (1868) 28, (demselben Band, in welchem auch meine ersten Mittheilungen über Bilirubin und Biliverdin enthalten sind). Daselbst ist jedoch nur die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_4$ zu finden, und zwar als Resultat der Oxydationshypothese, und diese, obwohl von Jolles selbst citirt, passt nicht zu seiner

versuchten Auffrischung der bereits seit 1875 verlassenen Oxydationsformel.

Einige Einzelheiten der Operationsprocesse. Herr Jolles glaubt durch Operationen mit Jod gefunden zu haben, dass 100 Thle. Bilirubin 5 Thle. Sauerstoff als einfache Zunahme erfordern, um in Biliverdin überzugehen. Da nun feststeht, dass im Bilirubin durch Jod keine Oxydation, sondern Substitution stattfindet, so müssen diese versuchte Erklärung der Verwendung des Jods sowohl als die angebliche Menge Sauerstoff nothwendig irrig sein, auch selbst wenn die Operationen an reinem, echtem Bilirubin ausgeführt werden. Sie werden aber ganz trügerisch, wenn sie an Galle ausgeführt werden, von der keineswegs bewiesen ist, dass sie im normalen Zustand Bilirubin enthalte.

Rindsgalle enthält kein Bilirubin. Obwohl Herr Jolles aus dem Handwörterbuch der Chemie, 4, 305 die Angabe citirt, dass „Bilirubin in der Rindsgalle anscheinend fehle", so erklärt er dies doch für einen Irrthum, ohne darüber Untersuchungen angestellt zu haben. Allein der Irrthum bleibt vorerst noch zu beweisen. Aus frischer Rindsgalle lässt sich Bilirubin nicht direct, wenigstens nicht durch bisher dienliche Methoden darstellen; um es zu erhalten, muss man dieselbe, oder Ochsengalle erst sich zersetzen lassen, worauf man aus dem Absatz Bilirubin ausziehen kann. Das Bilirubin ist, wenn es in der Ochsen- oder Menschengalle im ungelösten Zustand, d. h. als Kalksalz enthalten ist, Zersetzungsprodukt eines höheren in denselben enthaltenen Pigments. Nur an diesen letzteren könnte Hr. Jolles mit seiner Jodreaction operirt haben.

Pigmente der Menschengalle. In der Menschengalle ist das Hauptpigment eine Materie, welche bei der Fäulniss, oder bei der Gallensteinkrankheit oder anderen krankhaften Zuständen einen braunen, in Alkohol löslichen Farbstoff liefert, der mit Erden unlösliche Verbindungen bildet, Bilifuscin. Der Farbstoff, welcher bei der Zersetzung Bilirubin liefert, ist in der Menschengalle dem vorigen an Rang und Menge untergeordnet. In normaler Menschengalle müsste daher das Jod, wenn es mit den Pigmenten reagirte, zwei Reihen von Reactionen liefern, deren Natur, sowie die der Substanzen

selbst, vollständig unbekannt sind. „Bestimmungen“ im chemischen Sinn liegen uns daher keine vor.

Pigmente der Schweinegalle. Betreffs der Farbstoffe, die bei der Untersuchung der Schweinegalle in Betracht kommen, hatte ich schon i. J. 1866 nachgewiesen, dass das gelbe Pigment in den sehr seltenen Gallensteinen des Schweins keineswegs Bilirubin, sondern eine Materie besonderer Art, Hyoflavin, sei, welche vom Bilirubin wenigstens ebenso verschieden ist, wie Hyocholsäure von der Cholsäure. Auch Hyoflavin ist wieder mit dem in der Schweinegalle enthaltenen Pigment nicht identisch, sondern nur von ihm abgeleitet. Es ist daher die Anwendung von Jod als Reagens auf Bilirubin in der Schweinegalle noch mehr gegenstandlos als für die menschliche und die Rindsgalle.

Wirkliche und angebliche Spectra der Gallenpigmente. Nach Jolles soll das „Bilirubin“ (dessen Lösungsmittel für diese Untersuchung nicht definirt wird, aber doch wahrscheinlich Chloroform war) ein schmales Absorptionsband zwischen D und E zeigen; während sein „Biliverdin“ ein Band ebendaselbst, und ein zweites, breiteres bei D beginnend und nach Roth ausgehend, haben soll. Diese Spectra nun gehören sicher weder dem Bilirubin, noch dem Biliverdin an; denn diese Körper zeigen in ihren Lösungen keine specifischen Absorptionsphänomene.

Die Spectra, welche Hr. Jolles auf einer Tafel darstellt, sind Produkte der Reaction des Jods, der Luft und des Lichts und vielleicht von Chloroform und Säure mit den verschiedenen noch unbekannten, primären, gefärbten Ingredientien der betreffenden Gallen, den Cholochromen. Derartige Spectra hatte ich in meinen Versuchen, Bilirubin aus frischer Ochsengalle darzustellen, eine ganze Reihe gesammelt; ich habe sie aber nicht publicirt, namentlich aus folgenden Gründen.

Primäre und secundäre Pigmente ändern sich in Chloroform. Der primäre Gallenfarbstoff (Cholochrom) ändert sich in dem Extractionsmittel Chloroform schnell und unablässig; Licht und Wärme beschleunigen die Reaction, welche zwischen dem Chloroform einerseits und Pigment andererseits stattfindet; die Produkte sind chlorirt.

Reaction des Bilirubins mit Chloroform. Bilirubin

reagirt ebenfalls mit Chloroform, langsam im zerstreuten, schnell im Sonnenlicht. Auch hier werden wenigsten vier chlorirte Körper gebildet; ich habe in ihnen das Chlor analytisch nachgewiesen. Der italienische Professor Capranica hatte gemeint, er hätte „Biliverdin" dargestellt, als sich die Bilirubinlösung im Sonnenlicht in eine grüne Masse verwandelt hatte. Allein die grüne Materie war nur Produkt der Reaction des Bilirubins mit dem Chloroform. Das Nähere über diese Reaction findet der Leser in meinem Aufsatz in Moleschott's „Beiträge zur Naturlehre" 1883.

Complication der Reaction zwischen Bilirubin und Jod. Die Reaction zwischen Bilirubin und Jod hatte ich schon lange studirt, aber obwohl als Substitution erkannt für stöchiometrische Zwecke nicht besonders geeignet gefunden. Ich arbeitete mit Lösungen in wasserfreiem Chloroform sowohl von Jod als von Bilirubin; allein selbst Verdampfen des Chloroforms im Vacuum gab zwei Körper. Sobald nämlich das Jod für Wasserstoff eintritt, bildet der austretende Wasserstoff Jodwasserstoffsäure, und diese wirkt auf Bilirubin durch Substitution von Hydroxyl ein, genau wie durch das Experiment mit Bilirubin und Bromwasserstoffsäure bewiesen ist. Man erhält also zunächst eine Mischung von jodirtem Bilirubin mit hydrojodirtem Bilirubin.

Choletelin ist kein chemischer Begriff. Hr. Jolles ist der Ansicht, dass das Endprodukt der Reaction zwischen Bilirubin und Brom „Choletelin" sei. Was nun auch immer dieses Produkt sein möge, es ist nie durch die Wirkung von Brom, sondern nur von salpetriger Säure erhalten worden, und kommt daher bei der Betrachtung der Jodwirkung auf Bilirubin nicht einmal durch mögliche Analogie in Sicht. Ich habe aber nachgewiesen, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Bilirubin eine energische, ja zerstörende Oxydation neben einer Substitution zur Folge hat, und dass auch hier eine Anzahl von Produkten erhalten wird, deren Mischung noch niemand getrennt hat, und die daher nicht mit einem nur auf eine einheitliche Materie passenden Namen belegt werden kann.

Literarische Nachträge. Hr. Jolles wiederholt die längst widerlegte Angabe, die Galle enthalte „Lecithin". Die Ochsengalle enthält kein Lecithin, sondern ein Phosphatid mit

vier Stickstoffatomen, dessen Platinchloridsalz in ausgezeichnet schön krystallisirter Form genau untersucht ist. Er wiederholt ferner (S. 30) die das Urobilin betreffende Angabe, die schon seit 1875 vollständig widerlegt ist.

Da Hr. Jolles wiederholt eine Auswahl von Städeler's Publicationen über Gallen-(Stein-)Farbstoffe berührt, halte ich es für geboten, die Metamorphosen der Mittheilungen dieses Chemikers über diesen Gegenstand, wie sie sich in allen seinen Artikeln präsentiren, ins Gedächtniss des Lesers zurückzurufen. Städeler's erste und beste Analysen des Bilirubins aus (Ochsen)-Gallensteinen sind in Frerich's „Handbuch der Leberkrankheiten" mitgetheilt worden. Seine Formel war damals $C_9H_9NO_2$. Später bereitete er ein Kalksalz dieses Bilirubins und durch eine einzige, noch dazu der Methode nach fragliche Kalkbestimmung kam er zu dem Schluss, dass die Formel des Bilirubins $C_{16}H_{18}N_2O_3$ sei. Er erhielt aus seinem Präparat einer Kalkverbindung 9,1% kaustischen Kalks. Er meinte nun, er habe das neutrale Kalksalz seines Bilirubins vor sich gehabt, verwarf seine früheren Analysen des krystallisirten Bilirubins und gab $C_{32}H_{34}CaN_4O_6 = 2(C_{16}H_{17}N_2O_3) + Ca$, als den Ausdruck für die Zusammensetzung des neutralen Calcium-Bilirubats. Nach meiner Darstellung von zwei Reihen von Salzen des Bilirubins, den neutralen und halbsauren, kann es nun gar keinem Zweifel unterliegen, dass Städeler das halbsaure Salz dargestellt hat, nämlich $C_{27}H_{29}CaN_3O_8$, welches 7,1% Ca erfordert (er hatte aber nur 6,5% gefunden, ohne auch nur eins der anderen Elemente durch Analyse zu bestimmen). Das neutrale Salz $C_{18}H_{20}CaN_2O_6$ dagegen erfordert 10% Ca, und konnte daher mit Städeler's Verbindung nicht identisch sein. Ohne mich bei seinen Angaben über Biliverdin und Bilifuscin aufzuhalten, bemerke ich nur noch, dass er Biliprasin unterschied, welches nach meinen Untersuchungen nichts weiter als eine Mischung von vier Verbindungen von Bilirubin mit einem chlorhaltigen Radical aus Chloroform ist, in welchem Lösungsmittel sich die grünen Verbindungen im directen Sonnenlicht leicht und schnell bilden. Städeler erklärte sein Verlassen der frühesten Formel in keiner Weise, und wir sind betreffs einer Erklärung der Differenzen auf unsere eigene Interpretation angewiesen.

Nach der Veröffentlichung meiner Untersuchungen nun gab Städeler auch diese zweite Formulirung des Bilirubins auf, und damit natürlich alle anderen Formeln seines Biliverdins, Biliprasins und Bilifuscins, verdoppelte seine contrahirte Formel für Bilirubin zum zweiten Mal, auf $C_{32}H_{36}N_4O_6$, und erklärte es für eine sechsbasische Säure; dazu hatte ihn vielleicht die damals eben gemachte Entdeckung der Honigsteinsäure verleitet. In diese Hypothese suchte er nun meine Resultate einzuzwängen, ohne eine einzige Darstellung oder Analyse auszuführen. Keine einzige der Formeln Städeler's und kein einziges Element irgend einer seiner Formeln kann aus meinen Präparaten und Analysen abgeleitet werden. Die von ihm berechneten Metallmengen der Verbindungen betragen alle von 1% bis zu 6% weniger als die von mir bestimmten Mengen. Ich kann dieses Verfahren Städeler's nur als ein Resultat der Verzweiflung an allen seinen Arbeiten bezeichnen. Nach meiner Ueberzeugung waren seine ersten Präparate rein und seine Analysen richtig, obwohl er sie selbst, ohne Erklärung, irriger Weise verleitet durch eine trügerische Kalkbestimmung, aufgegeben hat.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXIII. Zur Kenntniss des Carbostyrils und seiner Derivate, ein Beitrag zur Lösung der Tautomerie-Frage;

von

Ad. Claus.

Mit der Darstellung des der Cinchoninsäure entsprechenden Bromchinolins[1]) aus dieser Säure durch Einführung von Brom an Stelle der Carboxylgruppe ist die früher von mir aufgestellte Ansicht: „das bei der directen Bromirung des Chinolins entstehende Produkt sei die γ-Bromverbindung", endgültig durch das Experiment widerlegt, denn wie wir den experimentellen Beweis hierfür einerseits gewissermassen auf negative Weise durch Feststellung der Nichtidentität der beiden, auf den zwei verschiedenen Wegen dargestellten Präparate erbracht haben, so konnten wir andererseits auch positiv die β-Stellung des Bromes für die zweite Verbindung dadurch nachweisen, dass wir ihre Entstehung aus dem β-Bromderivat des γ-Amidochinolins durch Austausch des Amidorestes gegen Wasserstoff constatirt haben.

Was diese frühere, jetzt also von uns selbst als unrichtig festgestellte Anschauung über den Substitutionsvorgang beim Bromiren des Chinolins anbetrifft, so war dieselbe wohl ursprünglich nur auf die rein hypothetische Speculation basirt, dass das noch basische Eigenschaften entwickelnde, dreifach im Ring gebundene sogen. Ringstickstoffatom bezüglich seines Orientirungseinflusses etwa der aus einem Amidorest und einem Ringkohlenstoffatom gebildeten Gruppe gleichzustellen oder doch wenigstens zu vergleichen sei, und dass es also, wie eine solche, den seiner Orientirung unterworfenen Substituenten die sog. Parastellung in seinem Ring anweisen möchte. Später aber, als die Thatsache erkannt wurde, dass das durch Bromiren des Carbostyrils erhaltene Bromderivat durchaus verschieden ist von demjenigen isomeren Bromcarbostyril, welches entsteht, wenn das Chinolin zuerst bromirt und dann erst hydroxylirt

[1]) Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 50, 232ff.

wird, da schien allerdings für die Annahme, dass das bei der Substitution des Chinolins entstehende Produkt das γ-Bromchinolin sein müsste und nicht etwa das ausserdem nur allein noch in Frage kommende β-Bromderivat sein könnte, auch ein experimenteller Beleg[1]) gewonnen zu sein. — Denn, wie ich schon damals (a. a. O.) ausgeführt habe, unter der Voraussetzung, dass in dem Carbostyril wirklich das α-Hydroxylderivat des Chinolins vorliegt, ist gar nicht einzusehen, wie und warum, wenn schon die Bromirung des einfachen Chinolins in β-Stellung stattfindet, durch das Vorhandensein der α-ständigen Hydroxylgruppe, die ja doch auch in die β-Stellung orientirt, eine Aenderung dieses Substitutionsvorganges bewirkt werden sollte, — während andererseits die Annahme, die Bromirung des Chinolins erfolgte unter dem alleinigen Einfluss des Ringstickstoffs in γ-Stellung, es ohne Weiteres verständlich erscheinen lässt, dass die Bromirung des Carbostyrils in anderem Sinne vor sich geht, insofern in dieser Verbindung die Orientirung durch das α-ständige Hydroxyl maassgebend ist und also das in sie oder in ihre Aether eintretende Bromatom die β-Stellung einnimmt.

So logisch und plausibel diese Auffassung an und für sich erscheinen muss, gegenwärtig ist sie bedeutungslos, denn heute ist die Sachlage eine andere: wie oben gesagt, kann nach unseren heutigen Kenntnissen ein Zweifel daran, dass die Bromirung des einfachen Chinolins in der β-Stellung statt hat, nicht mehr aufkommen, — und danach ist es ebenso unbezweifelbar, dass das mit dem Carbostyrilisirungsprodukt dieses β-Bromchinolins nichtidentische, sondern isomere Produkt, das aus der Bromirung des Carbostyrils hervorgeht, die entsprechende γ-Bromverbindung[2]) ist.

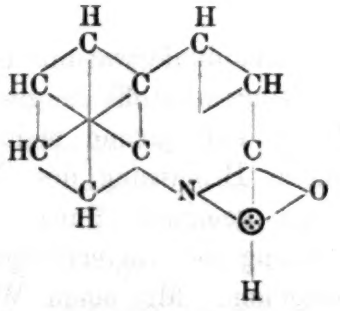
Dass es unmöglich ist, diese Thatsachen mit der Voraussetzung, dass das Carbostyril das α-Oxychinolin, d. h. eine wirkliche Hydroxylverbindung sei, in Einklang zu bringen, ist

[1]) Ad. Claus, dies. Journ. [2] 45, 223 ff. — Vergl. H. Decker, das. S. 47.

[2]) Inzwischen unternommene Versuche, auch aus dem von der Cinchoninsäure aus gewonnenen γ-Bromchinolin direct durch die Chlorkalkreaction dieses γ-Bromcarbostyril darzustellen, haben noch nicht zum Abschluss gebracht werden können.

bereits oben gezeigt worden, und so wird denn nichts anderes übrig bleiben, als sich zu entschliessen, die Auffassung des Carbostyriles als α-Oxychinolin überhaupt aufzugeben und dieser Verbindung vielmehr eine Constitution zuzuerkennen, nach welcher in ihr weder ein, wie im Chinolin noch dreifach im Ring gebundenes, Ringstickstoffatom, noch eine Hydroxylgruppe als solche vorhanden ist; andererseits aber wird diese Constitutionsformel auch zugleich eine einfache Erklärung dafür bieten müssen, dass bei gewissen Reactionen doch wieder die Umsetzung des Carbostyriles wie die einer echten Hydroxylverbindung verlaufen kann, so dass z. B. aus ihr die unter der Einwirkung von Phosphorpentabromid thatsächlich leicht erfolgende Bildung von α-Bromchinolin sich eben so glatt ableitet, wie das die Formel des α-Oxychinolins gestattet.

Diesen scheinbar sich widersprechenden Anforderungen genügt nun in geradezu überraschender Weise die Tautomerieformel mit viervalentiger Centralbindung, welche ich jüngst gelegentlich einer anderen Mittheilung[1]) für das Carbostyril entwickelt habe:

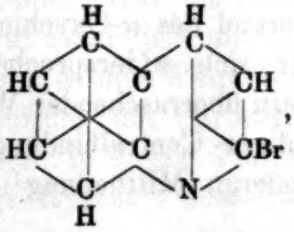


Wie man sieht, kommt nach dieser Auffassung im Carbostyril weder dem Stickstoffatom die charakteristische Bindung des Chinolinstickstoffs, welche die Bromirung in die β-Stellung orientirt, zu, noch befindet sich das α-Kohlenstoffatom in einer Bindung, welcher eine Begünstigung der Bromirung in β-Stellung zuzuschreiben wäre; man hat daher eine ebenso einfache wie verständliche Erklärung dafür, wie es kommen kann, dass dieses Chinolinderivat nicht mehr in der β-Stellung, sondern in der γ-Stellung des Pyridinringes bromirt wird. Andererseits aber bietet auch die Interpretation der Bildung

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 342.

von α-Bromchinolin bei der Einwirkung von Bromphosphor nicht die geringste Schwierigkeit. Indem das Wasserstoff- und das Sauerstoff-Atom der tautomeren Centralbindung durch den Bromphosphor unter Bildung von Bromwasserstoff und Phosphoroxybromid entzogen werden, sättigt sich die eine Valenz des α-Kohlenstoffatoms mit dem disponibeln Bromatom, während die zweite α-Kohlenstoffvalenz mit der Stickstoffvalenz zusammen die normale partielle Centralbindung im Pyridinring des Chinolinkernes wiederherstellt.

Mit der Bildung dieses α-Bromchinolins aus dem tautomeren Carbostyril ist nach dieser Auffassung, wie das folgende Schema zeigt:



wieder ein normales Chinolinderivat mit der charakteristischen Chinolinbindung des Ringstickstoffs hergestellt, es liegt in dem α-ständigen Bromatom kein Grund mehr vor, der die Rückkehr zu der normalen Bromirung des Chinolins verhinderte; hier scheint also der geeignete Punkt erreicht, um experimentell auf die Prüfung der Zuverlässigkeit der entwickelten Anschauungen einzugehen. Mit einem Wort, es muss in dem α-Bromchinolin nach der Claus-Collischonn'schen Methode die Bromirung wieder in die β-Stellung des Stickstoffringes erfolgen.

Zunächst sei erwähnt, dass ich schon früher Hrn. Schottländer veranlasst hatte, die Untersuchung über die Bromirung des Carbostyrils unter verschiedenen Umständen wieder aufzunehmen, zumal eigentlich bestimmte und sichere Angaben über diesen Gegenstand noch kaum vorliegen. Denn die Untersuchungen von Friedländer und Weinberg[1]) erstrecken sich eingehender nur auf die Bromirung von Alkylderivaten des

[1]) Ber. 15, 1424.

Carbostyrils; offenbar ist das Bromprodukt, welches die genannten Verfasser auffallender Weise gleichermassen aus der Aethyl- wie aus der Methyl-Verbindung des Carbostyrils erhalten haben, und für welches sie den Schmelzp. 93° angaben, das γ-Brom-Methylchinolon.[1]) Und wenn wirklich bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf den Hydroxyläther des Carbostyrils ursprünglich ein Additionsprodukt dieser Verbindung entsteht, so ist doch kaum zu bezweifeln, dass sich zugleich mit oder vielleicht auch vor dem Uebergang in das Substitutionsprodukt die Umlagerung des Lactimäthers in den Lactamäther (in das sogen. Chinolon) vollzogen hat — und damit findet denn auch die Bildung des γ-Bromderivates in vollster Uebereinstimmung mit den vorstehenden Ausführungen ihre ungezwungene Erklärung. — Die Produkte, welche bei der gleichen Einwirkung von Brom auf das Carbostyril selbst gebildet werden, sind von Friedländer und Weinberg[2]) wie gesagt nicht untersucht, und eine Reihe von früheren Versuchen, die ich gemeinschaftlich mit Howitz in dieser Richtung unternommen hatte, sind auch nicht veröffentlicht: sie wurden nicht zu Ende geführt, sondern als es uns gelungen war, die Stellungsfrage auf anderem Wege zur Entscheidung zu bringen, unterbrochen.

Indem ich die ausführliche Beschreibung seiner, übrigens auch noch weitere Carbostyrilderivate umfassenden Studien Hrn. Schottländer für später und für anderen Ort vorbehalte, stelle ich hier nur kurz einige allgemeine Ergebnisse zusammen. Im Ganzen geht die Bromirung des Carbostyrils

---

[1]) Mittlerweile ist übrigens auch das γ-Brom-Aethylchinolon von V. Hoeper (Inaug.-Dissert., Freiburg 1893) aus dem bei 266° schmelzenden Bromcarbostyril (das wir damals noch für die β-Bromverbindung hielten) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Jodäthyl und Benzol im Rohr dargestellt und mit dem Schmelzp. 73°—74° als weniger schön krystallisirende und in Benzol weniger lösliche Verbindung, wie das entsprechende γ-Brom-Methylchinolon, beschrieben. Für die letztere, auf dem gleichen Weg durch Methylirung des Bromcarbostyrils erhaltene Verbindung hat Hoeper den Schmelzp. zu 120°—121° gefunden.

[2]) A. a. O. S. 1425 heisst es einfach: es entstehen gleichzeitig Additions- und Substitutions-Produkte, die durch Krystallisation schwer von einander zu trennen sind und nicht weiter untersucht wurden.

weder leicht noch glatt vor sich; die relativ besten Resultate scheinen erzielt werden zu können, wenn man die reine Substanz mit etwas überschüssigem Brom im Rohr etwa 3 Stunden lang auf 150°—160° erhitzt; die Einwirkung von Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur, auch wenn man das Carbostyril mit möglichst grosser Oberfläche zur Anwendung bringt, erfordert eine unverhältnissmässig lange Zeit: in beiden Fällen konnte neben reichlich entstandenen höherbromirten Produkten, die auf Grund ihrer geringeren basischen Eigenschaften in der üblichen Weise entfernt wurden, als Monobromprodukt stets nur das bei 266° schmelzende γ-Bromcarbostyril erhalten werden, das dadurch charakterisirt ist, dass es — wie das von Howitz schon lange für das aus o-Amidophenylpropiolsäure erhaltene Baeyer-Bloem'sche Präparat constatirt ist — beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid (120°) das bei 89° schmelzende α-γ-Dibromchinolin liefert.

Als besonders bemerkenswerth ist weiter hervorzuheben, dass der Versuch, auf dem Wege der Claus-Collischonn'schen Reaction die Bromirung des Carbostyrils zu bewirken, nur direct negative Resultate erhalten lässt, wenigstens so lange es sich um die gleichen Versuchsbedingungen handelt, unter denen sich die gleich weiter zu besprechende β-Bromirung des α-Bromchinolins mit gutem Erfolg vollzieht. Denn wird das unter Chloroform in der gewöhnlichen Weise hergestellte Hydrobromatdibromid des Carbostyrils nach dem Trocknen und Befeuchten mit einigen Tropfen Brom im offnen Gefäss auf 150° erhitzt, so zerfällt es unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff, ohne dass auch nur Spuren von gebromtem Carbostyril entstehen — man erhält nur unverändertes Ausgangsmaterial wieder. Wenn man andererseits dagegen das Additionsprodukt im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt, dann kann wohl kaum mehr von der Claus-Collischonn'schen Reaction die Rede sein: Nach dem Zerfall des Additionsproduktes wird eben, entsprechend dem zuerst erwähnten Bromirungsvorgang im Rohr, neben höheren Bromprodukten γ-Bromcarbostyril entstehen. Immerhin sollen die Versuche doch noch unter anderen Umständen fortgesetzt werden.

Zieht man in Betracht, dass in dem α-Bromchinolin die

normale Bromirung des Chinolins von dem α-ständigen Bromatom nur begünstigt erscheinen kann, dann legt sich der Gedanke nahe, ob die Bromirung dieser Verbindung nicht noch einfacher, etwa in Chloroformlösung, vielleicht schon in der Kälte zu erreichen sei.

Wie die Versuche des Hrn. Schottländer ergeben haben, trifft diese Erwartung jedoch nicht zu und auch beim Erhitzen erfolgt in Chloroformlösung eine Bromirungsreaction nicht; — erst wenn, wie erwähnt, das trockne Hydrobromatdibromid auf 150° erhitzt wird, dann tritt die Substitution ein. Eine einfache, glatte Bromirung in dem Sinne, dass alles α-Bromchinolin in Dibromchinolin und nur in dieses übergeführt würde, findet freilich auch hier nicht statt (wie ja in allen entsprechenden Fällen nicht). Neben den höher bromirten Produkten wird aber immer nur das eine Dibromchinolin, nämlich das α-β-Dibromchinolin mit dem Schmelzp. 97° gewonnen, während von der isomeren α-γ-Dibromverbindung mit dem Schmelzp. 89° diese Reaction keine Spur erhalten lässt. — Dem bereits bekannten Verhalten dieser beiden Isomeren, dass sie durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr beide gleich leicht, etwa bei 150° in die entsprechenden Bromcarbostyrile übergeführt werden, das erstere in das β-Bromcarbostyril mit dem Schmelzp. 253°, das letztere in das γ-Bromcarbostyril mit dem Schmelzp. 266°, — sei noch als charakteristisch hinzugefügt, dass während auch beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr bis auf 250° ein solcher Austausch auch des zweiten Bromatoms gegen Hydroxyl für die α-β-Verbindung nicht erreicht werden kann, derselbe andererseits für das α-γ-Dibrochchinolin und dem entsprechend auch für das γ-Bromcarbostyril schon beim Erhitzen im Rohr auf etwa 220°—230° erfolgt, so dass auch auf diese Weise das schon länger bekannte[1]), aus dem γ-Bromcarbostyril bisher aber nur durch die Kalischmelze (neben mehr oder weniger anderen Produkten) dargestellte α-γ-Dioxychinolin mit dem Schmelzp. 320°—327° erhalten wird. — Im α-β-Dibromchinolin, resp. im β-Bromcarbostyril konnten wir bis jetzt nur in der Kalischmelze

[1]) Wohl zuerst von Baeyer u. Bloem (Ber. 15, 2151) aus o-Amidophenylpropiolsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhalten.

das β-Bromatom zum Austausch gegen Hydroxyl bringen. Als jedoch Klavéhn[1]), der damals auf diesem Wege zu dem α-β-Dichlorchinolin kommen wollte, das so erhaltene Dioxychinolin mit Phosphorpentachlorid behandelte, da erhielt er nicht das bei 104° schmelzende, erwartete Dichlorprodukt[2]), sondern die bei 67° schmelzende Verbindung, die ihrer Entstehung nach zweifellos als das α-γ-Dichlorchinolin angesprochen werden muss. In Uebereinstimmung damit liess denn auch der Controlversuch, in welchem das aus β-Bromcarbostyril in der Kalischmelze erhaltene Dioxychinolin mit Phosphorpentabromid umgesetzt wurde, nur das bei 89° schmelzende α-γ-Dibromchinolin erhalten, während von der α-β-Dibromverbindung (Schmelzp. 97°) keine Spur isolirt werden konnte. — Dass hiernach bei unseren Versuchen in der Kalischmelze eine Umlagerung derart, dass statt des aus der β-Stellung austretenden Halogenatoms die Hydroxylgruppe in die γ-Stellung tritt, stattgefunden hat, kann keinem Zweifel unterliegen. Ob diese Umlagerung immer erfolgt, sobald das β-ständige Halogenatom zur Reaction kommt, oder ob die von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen — wir erhielten (in wiederholten Versuchen mit dem gleichen Erfolg) die Schmelze etwa 2—3 Stunden auf der Temperatur von 200°—210°, weil sonst bei dieser Temperatur die Umsetzung nur sehr unvollständig ist, — speciell maassgebend sind, darüber müssen noch weitere, in höherer Temperatur und mit kürzerer Dauer ausgeführte Schmelzversuche entscheiden, deren Mittheilung ich mir vorbehalte.

Kehren wir nunmehr zur Betrachtung der oben beschriebenen Bromirungsvorgänge zurück, wie sie sich für das Carbostyril einerseits und für das aus ihm dargestellte α-Bromchinolin andererseits herausgestellt haben, so ist nicht zu verkennen, dass die Reactionsanalogie, welche sich gerade bei den Substitutionen ganz allgemein für die sich entsprechenden Hydroxyl- und Halogen-Verbindungen verfolgen lässt, hier ab-

---

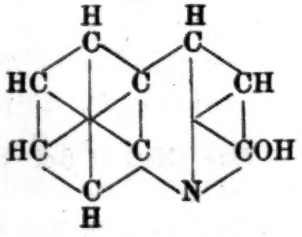
[1]) Siehe Paul Klavéhn, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1893.

[2]) Diese Verbindung ist bisher nur aus Hydrocarbostyril beim Behandeln mit Chlorphosphor erhalten. Ber. 12, 1820.

solut fehlt, ja ins Gegentheil umgeschlagen ist. — Unterliegt es, wie bereits oben besonders hervorgehoben ist, dem gegenüber keinem Zweifel, dass das α-Bromchinolin auch bei dieser Reaction die Functionen eines normalen Chinolinderivates durchaus erfüllt, so fällt alles Abweichende, das mit den normalen Chinolinfunctionen nicht in Einklang zu bringen ist oder ihnen widerspricht, nothwendig auf Rechnung des Carbostyrils, und wenn man unwillkürlich mit diesem Schluss die Eigenschaften dieser interessanten Verbindung überhaupt, welche ihr den Charakter einer sogen. tautomeren Substanz aufprägen, in Zusammenhang bringt, — ich meine, dann hat man eine berechtigte solide Basis gewonnen, von der aus sich die verschiedenen Anschauungen, mit denen man den Tautomerieerscheinungen näher getreten ist, vorurtheilsfrei ihrem Werth und ihrer Bedeutung nach und rein sachlich beurtheilen lassen.

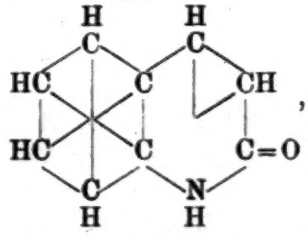
Die beiden zuerst aufgestellten Ansichten, welche in ihrer logischen Consequenz das wirkliche Vorhandensein der beiden, den zwei Structurformeln entsprechenden, isomeren Formen in der tautomeren Substanz nebeneinander voraussetzen, — mögen sie nun annehmen, die beiden Bindungsformen wechselten so schnell, dass sie beide dem tautomeren Stoff so gut wie beständig zukämen, oder mögen sie direct zugeben, dass die tautomere Substanz in der That nichts anderes, als ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch von beiden Isomeren sei, — also in unserem speciellen Fall die beiden structurisomeren Verbindungen:

I.



α-Oxychinolin,

II.



Wasserstoff-Chinolon,

wie sie die vorstehenden Schemata darstellen, im Carbostyril zugleich und neben einander anerkennen, — diese beiden Ansichten, sage ich, vermögen im vorliegenden Fall eine Erklärung im

Entferntesten nicht zu bieten, sie erweisen sich vielmehr geradezu als unbrauchbar und hinfällig. Denn wenn auch nur vorübergehend und selbst in untergeordneter und wechselnder Menge α-Oxychinolin nach Schema I im Carbostyril enthalten wäre, dann würde man, abgesehen von allem Anderen, schon im Vergleich mit dem Verhalten des α-Bromchinolins und gegenüber der dem normalen Stickstoffatom doch nicht abzusprechenden prononcirten Neigung zur β-Bromirung, absolut nicht verstehen können, warum, wenn nicht in Folge der immer erneuten Wiederherstellung des Gleichgewichts schliesslich Alles, so doch nicht wenigstens ein Theil des Carbostyrils in das β-Bromderivat übergegangen ist.

In einem ganz anderen Licht erscheint und ganz anders gestaltet sich dagegen die Sachlage nach der von mir neuerdings für die Thatsache der Tautomerie abgeleiteten Auffassung[1]), und auch, ohne dass ich mich hier auf eine weitere Berührung der bisher allerdings recht dürftigen gegnerischen Bemerkungen[2]) einlasse, dürfte das hier Gesagte in genügender Weise die Einsicht gewinnen lassen, dass der präcise entwickelte Begriff der tautomeren Centralbindung als einer besonderen Bindungsform zwischen vier oder mehr Elementaratomen für die Erklärung der Tautomerieerscheinungen eine ganz andere Grundlage geschaffen hat und in ganz anderem Sinn eine Theorie bietet, wie die Annahme von racemischen Formen oder von fortwährend wechselnden Bindungen.

Im Uebrigen hoffe ich, bald auch weiteres experimentelles Material bringen zu können.

Freiburg i. B., März 1896.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 338 ff.

[2]) Vergl. z. B. Ber. **28**, (Heft 7) 879. — Das. (Heft 9) Ref. 388.

CLXIV. Zur Kenntniss des ana-Oxychinolins;

von

Ad. Claus.

(Vorläufige Mittheilung.)

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen von mir und Howitz über die Einwirkung von Brom auf p- und o-Oxychinolin[1]) habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Hartwig das Studium der Substitutionsvorgänge auch auf das ana-Oxychinolin ausgedehnt, nachdem es uns gelungen ist, von diesem bisher im Ganzen noch recht schwer zugänglichen Material die zur Untersuchung nöthigen Mengen in reiner Form zu beschaffen. — Ohne auf die in letzterer Hinsicht gesammelten Erfahrungen hier des Näheren einzugehen, sei gleich hervorgehoben, dass sich in seinem Verhalten bei der Substitution das ana-Oxychinolin durchaus als das vollkommene Analogon der o-Oxyverbindung erweist, dass also, wie man übrigens auch von vorneherein erwarten musste, für die Substitutionsvorgänge der benzolseitig hydroxylirten Chinoline in erster Linie die α- oder β-Ständigkeit des Hydroxylrestes am Doppelring entscheidend ist und dem gegenüber zunächst die specielle Stellungsbeziehung dieses Restes zum Chinolinstickstoff zurücktritt.

Bringt man so, wie es früher für das o-Oxychinolin eingehend beschrieben ist, 1 Mol. Brom auf 1 Mol. ana-Oxychinolin, beide in Eisessig-Lösung in der Kälte zur Einwirkung, so gelingt es unter keinen Umständen, eine glatte einheitliche Reaction, d. h. die Monobromirung des ganzen Materials zu erzielen, sondern das unter Verbrauch des Molekül Brom entstehende, in Form eines schön gelben, krystallinischen Niederschlags sich ausscheidende Produkt ist stets ein Gemenge der bromwasserstoffsauren Salze von unbromirtem, monobromirtem und dibromirtem ana-Oxychinolin.

Auf Grund ihrer verschiedenen Basicität lassen sich diese drei Verbindungen in der bekannten Weise leicht durch frac-

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 433 ff. — Das. 52, 532 ff.

tionirtes Fällen der wässrigen Salzlösungen trennen. Das Dibromprodukt, als sehr schwache Base, fällt aus diesen Lösungen in Folge von Dissociation schon bei genügendem Verdünnen derselben mit Wasser. Aus der von dieser ersten Ausscheidung befreiten Lösung fällt das Monobromoxychinolin auf Zusatz von essigsaurem Natron, während das nichtbromirte ana-Oxychinolin auch in der verdünnten Essigsäure gelöst bleibt und erst beim Neutralisiren derselben mittelst Ammoniak oder Alkalicarbonat zur Ausscheidung gelangt.

Im Allgemeinen scheinen die beiden neuen Bromderivate des ana-Oxychinolins noch eher ausgesprochene basische Eigenschaften zu besitzen, wie die entsprechenden Substitutionsprodukte des o-Oxychinolins, andererseits zeichnen sie sich durch eine gewisse Unbeständigkeit, d. h. durch eine grosse Neigung zur Farbstoffbildung aus. In Alkohol und ebenso in Eisessig sind beide leicht löslich, aber schon beim kurzen Erhitzen dieser Lösungen nehmen dieselben rasch eine dunkele violettbraune Färbung an, die an den beim Erkalten sich ausscheidenden kleinen Krystallnädelchen im Einzelnen weniger, bei den auf Zusatz von Wasser zu solchen Lösungen entstehenden flockigen, massigen Niederschlägen dagegen immer intensiv zum Ausdruck kommt.

Die in der beschriebenen Weise erhaltene Monobromverbindung ergab bei der Brombestimmung das folgende Resultat:

	Berechnet für $C_9H_5Br(OH)N$:	Gefunden:
Br	35,7	35,42 %.

Bei der Schmelzpunktbestimmung beginnt diese Substanz unter eintretender Zersetzung sich bei 165°—170° dunkel zu färben, schmilzt aber erst bei etwa 190°.

Die bei dem gleichen Process gebildete Dibromverbindung wird auch aus der Monobromverbindung erhalten, wenn man diese in Eisessiglösung noch einmal mit 1 Mol. Brom behandelt. Sie liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur Pyridindicarbonsäure, enthält daher beide Bromatome am stickstofffreien Ring gebunden und ist wohl zweifellos als das o-p-Dibrom-ana-oxychinolin anzusprechen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktbestimmungs-Röhrchen nimmt das Präparat schon bei 130°—140° unter beginnender Zersetzung dunkle Farbe

an, kommt aber bis 300° noch nicht zum Schmelzen. Die Brombestimmung ergab den Gehalt von Dibromoxychinolin.

	Berechnet für $C_9H_4Br_2(OH)N$:	Gefunden:
Br	52,80	52,57 %.

Zur definitiven Ortsbestimmung des Broms in dem Monobromderivat wird sich, da an der Orthostellung desselben doch eigentlich kaum zu zweifeln sein dürfte, am einfachsten die Identificirung unseres Präparates mit dem aus dem o-Brom-ana-amidochinolin durch Umsetzung der Amidogruppe in die Hydroxylgruppe entstehenden Produkt eignen. Mit der Beschaffung des zu diesem Nachweis nöthigen Materials zunächst durch Nitriren des o-Bromchinolins, wobei, wie von mir und Howitz[1]) seiner Zeit festgestellt ist, die Nitrogruppe die ana-Stellung im Chinolinkern einnimmt, ist Hr. Hartwig gegenwärtig noch beschäftigt.

In ganz analoger Weise wird sich auch für das Dibromderivat des ana-Oxychinolins die o-p-Ständigkeit der beiden eingetretenen Bromatome einwandfrei dadurch feststellen lassen, dass in dem o-p-Dibrom-ana-amidochinolin der Amido- durch den Hydroxyl-Rest ersetzt wird. Da diese letztere Verbindung[2]) nicht nur von Caroselli aus dem o-p-Dibromchinolin (durch Nitriren und Reduction des Nitrorestes), sondern auch von Setzer direct aus dem aus Amidochinolin (durch Bromiren), endlich von Cäsar aus dem synthetisch bereiteten p-Brom-ana-nitrochinolin (durch Weiterbromiren der aus ihm reducirten Amidoverbindung) in meinem Laboratorium dargestellt worden ist, so wird mit der Identificirung der beiden Produkte für unser Dibrom-ana-oxychinolin ein vollkommener Ortsnachweis geliefert sein. — Nach den von Hrn. Cäsar gemachten Erfahrungen scheint die Gewinnung des Oxyderivates aus dem erwähnten Dibrom-ana-amidochinolin durch Umkochen des Diazosulfats jedoch mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft zu sein, die bisher immer nur gestatteten, ein total verharztes Produkt zu fassen, und daher noch ein eingehenderes Studium der Reaction erheischen. Dabei wird es sich wesentlich darum handeln — darauf weisen auch die oben angeführten Eigenschaften unseres Präparates hin, — den richtigen Weg zu

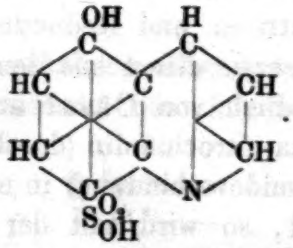
[1]) Dies. Journ. [2] 48, 155. [2]) Das. 51, 480.

finden, um möglichst einfach und rasch aus der Reactionsmasse das einmal gebildete Hydroxylderivat zu isoliren, denn dass für die Entstehung des letzteren selbst eine besondere Schwierigkeit anzunehmen sei, erscheint nach anderen, von uns gemachten Beobachtungen durchaus unwahrscheinlich. So kann z. B. das von Cäsar aus dem p-Brom-ana-acetamidochinolin beim Nitriren erhaltene o-Nitroderivat nicht durch Kalilauge entacetylirt werden, ohne dass zugleich die (hier allerdings zur Nitrogruppe paraständige) Amidogruppe in die Hydroxylgruppe[1]) übergeht. Und andererseits gelingt es leicht, aus dem p-Brom-ana-Amidochinolin über das Diazosulfat durch Umkochen das

p-Brom-ana-oxychinolin zu gewinnen. Diese Verbindung ist von Hrn. Cäsar in gelblichen Krystallnädelchen erhalten worden, deren Schmelzp. bei 162° liegt. Sie ist durchaus verschieden von dem bei der Bromirung des ana-Oxychinolins entstehenden Monobromderivat, und damit ist die dem letzteren zugeschriebene Constitution als o-Bromverbindung weiter wahrscheinlich gemacht.

---

ana-Oxychinolin-o-sulfonsäure:



Auch beim Sulfoniren schliesst sich das ana-Oxychinolin in seiner Reactionsfähigkeit ganz an das o-Oxychinolin, indem bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure in der Kälte nur eine Sulfongruppe in die Parastellung zum Hydroxyl aufgenommen wird, bei der Einwirkung in der Wärme dagegen eine Disulfonsäure erzeugt wird, die aller Wahrscheinlichkeit nach den zweiten Sulfonrest in Orthostellung zum Hydroxyl, also in der Parastellung des Chinolinkernes enthält. — Uns hat besonders die Monosulfonsäure interessirt, die, in allen

[1]) Dieses p-Brom-o-nitro-ana-oxychinolin bildet farblose Nadeln, die bei 180° schmelzen.

Eigenschaften der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure durchaus analog, in gewissem Sinn das Umgekehrte derselben darstellt, und deren weitere Untersuchung, speciell in Bezug auf ihre Substitutionsderivate wir uns hiermit vorbehalten haben möchten.

Trägt man ana-Oxychinolin in sein fünf- bis sechsfaches Gewicht gut gekühlter, 25% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure, lässt dann bei gewöhnlicher Temperatur die Reactionsmasse 10—12 Stunden lang stehen und mischt dieselbe dann unter gutem Umrühren der fünf- bis sechsfachen Menge Eiswasser zu, so erhält man in quantitativer Ausbeute als intensiv gelbe Ausscheidung die nahezu reine ana-Oxychinolin-o-sulfonsäure. In Wasser, wie in allen indifferenten Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich, wird sie in deutlichen Krystallen leicht dadurch gewonnen, dass man ihre verdünnte, heisse Alkalisalz-Lösung mit Salzsäure übersättigt und langsam erkalten lässt. — Man erhält sie so in Form goldgelber, glänzender Schüppchen und Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Krystalle verlieren ihr Wasser beim Erhitzen über 100° vollständig und die entwässerte Säure schmilzt erst beim Erhitzen gegen 300°. Bei den Analysen erhielt Hr. Hartwig folgende Resultate:

Berechnet für $C_9H_5(OH)N.SO_3H+H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7,40	7,39 %.

Für die entwässerte Säure:		Gefunden:
C	48,00	47,91 %
H	3,11	3,38 „ .

Von Salzen sei zunächst erwähnt das neutrale Natriumsalz: ana-OH-C_9H_5N-o-SO_3.Na+H_2O, das, in Wasser leicht löslich, in prachtvollen, dunkelgranatrothen, harten Prismen krystallisirt, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $Na.C_9H_6NSO_4+H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,8	7,07 %.

Freiburg i. Br., im März 1896.

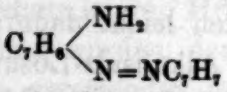
Ueber o-Dinitrosoverbindungen der Benzolreihe;

von

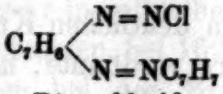
Th. Zincke.

(Vorläufige Mittheilung.)

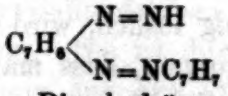
Wie ich vor einiger Zeit nachgewiesen habe[1]), zeichnen sich die Diazoverbindungen der o-Amidoazoverbindungen durch zwei Reactionen aus. Bei der Reduction geben die Diazosalze keine Hydrazine, sondern indifferente Diazohydrüre, welche durch Oxydation mit Brom wieder in Diazoverbindungen zurückverwandelt werden können, z. B.:



o-Amidoazotoluol,

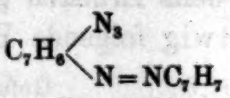


Diazochlorid,

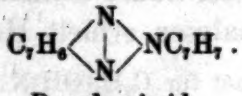


Diazohydrür.

Weiter gehen die auf bekannte Weise leicht zugänglichen Diazoimide der o-Amidoazoderivate beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Stickstoff in Pseudoazimide über:



Diazoimid,



Pseudoazimid.

Es liegt sehr nahe, diese Versuche auf Diazoverbindungen der Orthoreihe auszudehnen, und ich habe daher Hrn. Schwarz veranlasst, verschiedene der in Betracht kommenden Verbindungen darzustellen und ihr Verhalten zu untersuchen. Abgeschlossen ist diese Untersuchung noch nicht, da uns aber von befreundeter Seite mitgetheilt wird, dass auch an anderer Stelle in ähnlicher Richtung gearbeitet wird, so möchte ich durch diese kurze Mittheilung Hrn. Schwarz das Recht der Weiterarbeit sichern. Ein vorläufiger Hinweis auf unsere Arbeit ist übrigens schon gelegentlich einer anderen Publication erfolgt.[2])

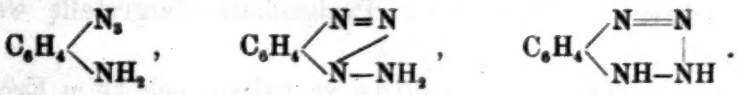
Herr Schwarz hat sein Augenmerk zunächst auf das o-Amidohydrazin gerichtet, welches beim Diazotiren interessante Verbindungen geben konnte; möglich war die Bildung

---

[1]) Ber. 19, 1452.

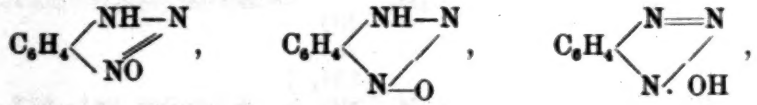
[2]) Das. 28, 329 (Anmerkung).

von o-Amidodiazoimiden, von Azimiden oder von Verbindungen, welche den Diazohydrüren nahe stehen:



Es ist aber bis jetzt nicht gelungen, ein Amidohydrazin darzustellen; die Reduction der o-Nitrohydrazine bietet augenscheinlich keine Schwierigkeit, aber die Abscheidung der Amidoverbindung wollte nicht gelingen, und als das Rohprodukt mit salpetriger Säure behandelt wurde, entstanden wenig erfreuliche Körper.

Diese Versuche haben aber ein interessantes Verhalten der o-Nitrohydrazine kennen gelehrt, letztere gaben beim Behandeln mit Alkali in glatter Reaction Wasser ab, die entstehenden Verbindungen können den Formeln:

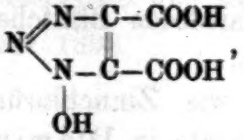


entsprechen; wir halten die letztere Formel für wahrscheinlich, es liegen hier eigenartige Oxyazimide vor.

Die gleiche Beobachtung hat Nietzki[1]) gemacht; er hat das Anfangsglied dieser Reihe bereits beschrieben und die Verbindungen Azimidole genannt, eine Bezeichnung, welche wir ohne Weiteres adoptiren.

Ausser dem Anfangsglied haben wir auch die Homologen darstellen können, es handelt sich hier um eine Reaction, welche augenscheinlich allen o-Nitrohydrazinen zukommt.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff geht das Benzolazimidol über in Azimidobenzol, bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali entsteht eine starke dreibasische Säure



aus welcher durch Abspaltung von Kohlensäure sich wahrscheinlich das einfachste Azimidol wird gewinnen lassen.

---

[1]) Ber. 27, 3381.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure gehen die o-Nitrohydrazine glatt in o-Nitrodiazoimide über, welche aber leichter mit Hülfe der Perbromide dargestellt werden können.

Diese o-Nitrodiazoimide verhalten sich beim Erhitzen ebenso wie die Diazoimide der o-Amidoazoverbindungen, sie spalten 2 Atome Stickstoff ab unter Bildung sehr charakteristischer Verbindungen, welche nichts anderes sein können als o-Dinitrosoverbindungen. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\N_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NO\\NO\end{cases} + N_2.$$

Dargestellt sind bis jetzt die folgenden Verbindungen:

o-Dinitrosobenzol: $C_6H_4\begin{cases}NO\\NO\end{cases}$, Schmelzp. 71°,

o-Dinitrosotoluol: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\ 1\\NO\ 3\\NO\ 4\end{cases}$, Schmelzp. 96°—97°,

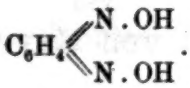
o-Dinitrosotoluol: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\ 1\\NO\ 2\\NO\ 3\end{cases}$, Schmelzp. 60°,

o-Dinitrosoxylol: $C_6H_2\begin{cases}CH_3\ 1\\CH_3\ 3\\NO\ 4\\NO\ 5\end{cases}$, Schmelzp. 108°—109°.

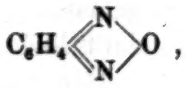
Unter sich zeigen diese Verbindungen grosse Aehnlichkeit, sie sind unzersetzt flüchtig und lassen sich auch mit Wasserdampf destilliren. Ausser in Wasser sind sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; aus Benzin krystallisiren sie in fast farblosen Blättchen, welche einen Stich ins Grünlichgelb zeigen.

Reductionsmittel, wie Zinnchlorür, Schwefelammonium führen die Dinitrosoderivate in Diamine über, als Zwischenprodukte treten augenscheinlich o-Dioxime auf, was sich bei der Einwirkung von Schwefelammonium durch intensive Rothfärbung zu erkennen giebt. In glatter Reaction entstehen diese Dioxime bei der Einwirkung von Hydroxylamin.

Genauer untersucht ist vorläufig nur das Benzol-o-dioxim:

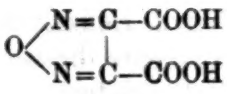


Dasselbe bildet gelbliche, bei 142° schmelzende Nadeln; es vereinigt sich sowohl mit Säuren wie auch mit Basen zu intensiv roth gefärbten Salzen. Durch Oxydationsmittel geht es wieder in das Dinitrosobenzol über, beim Kochen mit Alkali spaltet es Wasser ab unter Bildung eines Anhydrids:



verhält sich also genau so wie das o-Naphthalindioxim.

Durch Oxydation wird dieses Anhydrid wahrscheinlich die Furazandicarbonsäure:



liefern.

Auch mit o-Phenylendiamin reagirt das Dinitrosobenzol, die entstehende Verbindung ist noch nicht untersucht worden. Die Versuche mit Anilin und mit Phenylhydrazin haben dagegen noch keine befriedigenden Resultate ergeben.

Ganz ohne Erfolg sind bis jetzt die Versuche verlaufen, die o-Nitrodiazoimide zu Amidodiazoimiden zu reduciren, es hat sich hierbei herausgestellt, dass die Diazogruppe sehr leicht in die Amidogruppe übergeht, bei Anwendung von schwachen Reductionsmitteln entstand immer ein o-Nitroamidoderivat. Die Versuche sollen aber fortgesetzt werden, da jene Amidoverbindungen Interesse verdienen, sie werden sich jedenfalls beim Erhitzen in Stickstoff und o-Diimide zersetzen.

Marburg, 10. März 1896.

Zur Kenntniss des Mandelsäurenitrils;

von

E. von Meyer.

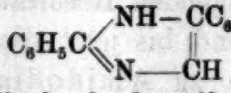
Die erst heute mir bekannt gewordene Abhandlung des Hrn. Emil Fischer[1]) „über eine neue Bildungsweise der Oxazole" ist Veranlassung zu folgender Mittheilung über Versuche, die vor längerer Zeit angestellt, aber noch nicht abgeschlossen sind.

Behufs Darstellung des Amidobenzylcyanids:

$$C_6H_5CH(NH_2)CN$$

wurde Mandelsäurenitril mit der berechneten Menge alkoholischen Ammoniaks stehen gelassen und allmählich verdunstet. Neben einem in Alkohol leicht löslichen Oel hatten sich Krystalle abgeschieden, die aus Benzollösung mit Petroläther gefällt, kleine Säulen bilden. Die Analyse derselben führte auf die Zusammensetzung: $C_{15}H_{12}N_2$. Ein solcher Körper kann aus Mandelsäurenitril, Ammoniak und Benzaldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstehen. Die Annahme lag nahe, dass das angewandte Nitril Benzaldehyd enthalten habe. In der That wurde die Ausbeute besser, als ein Gemisch von Mandelsäurenitril und Benzaldehyd, mit alkoholischem Ammoniak versetzt, sich selbst überlassen war. Jedoch sind die besten Bedingungen noch nicht ermittelt.

Ob das neue Produkt $C_{15}H_{12}N_2$ ein Analogon des Fischer'schen Diphenyloxazols ist, nämlich die Verbindung:



erscheint mir zweifelhaft, da dasselbe, mit Salzsäure stark (auf 180°) erhitzt, Benzaldehyd abspaltet. Bevor weitere Versuche darüber Aufklärung gegeben haben, ist die wahrscheinlichere Annahme, dass die fragliche Verbindung durch Condensation von Amidobenzylcyanid und Benzaldehyd entstanden ist:

$$C_6H_5 . \underset{\dot{N}H_2}{\dot{C}H} . CN + C_6H_5COH = H_2O + C_6H_5 . \underset{\dot{N} = CH . C_6H_5}{\dot{C}H} . CN$$

Herr cand. Thiele hatte auf meine Veranlassung weitere Versuche über obigen Körper angestellt; da er dieselben für einige Zeit unterbrechen musste, so habe ich die lückenhaften Beobachtungen vorläufig mitgetheilt.

Dresden, organisch-chem. Laborat. der techn. Hochschule, 3. März 1896.

---

[1]) Ber. 29, 205.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Fünfunddreissigste Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Hippursäure, ihrer Homologen und der Anisursäure;

von

F. Stohmann und Raymund Schmidt.

(Aus den Berichten der Kön. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften 1895, S. 375, vom Verfasser mitgetheilt.)

Die vorliegende Arbeit reiht sich an die in Abhandlung XXXI[1]) behandelten Aminsäuren. Ebenso wie sich das Glycocoll, Amidoessigsäure oder Glycolaminsäure von Ammoniak und Essigsäure ableiten lässt, indem Ammoniak und Essigsäure sich unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen zu Glycocoll verbinden:

$$NH_3 + C_2H_4O_2 = N\begin{cases}H_2\\CH_2\,.\,COOH\end{cases} + H_2\,,$$

so ist die Hippursäure auf gleiche Weise vom Benzamid $C_6H_5\,.\,CO\,.\,NH_2$ abzuleiten:

$$C_6H_5\,.\,CO\,.\,NH_2 + C_2H_4O_2 = C_6H_5\,.\,CO\,.\,N\begin{cases}H\\CH_2\,.\,COOH\end{cases} + H_2.$$

Oder was dasselbe ist: Hippursäure kann als ein Benzamid betrachtet werden, in welchem ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch die einwerthige Atomgruppe $-CH_2.COOH$ ersetzt ist. Da der thermische Werth dieser Reaction aus Früherem bekannt ist und im Mittel 162,7 Cal. beträgt, so lässt sich der Wärmewerth der Hippursäure im Voraus berechnen.

An die Hippursäure $C_9H_9NO_3$ schliessen sich die ihr homologen Tolursäuren $C_{10}H_{11}NO_3$ und eine Reihe von Isomeren dieser Säuren, welche von Kraut dargestellt worden sind, deren Beschreibung von ihrem Entdecker demnächst zu

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1894, 49; dies. Journ. [2] 49, 483.

erwarten ist, sowie weitere Homologe von der Zusammensetzung $C_{11}H_{13}NO_3$.

Das ganze Material zu dieser Untersuchung ist uns von Hrn. Prof. Kraut geliefert worden, dem unser wärmster Dank für die Ueberlassung seiner schönen Präparate gesagt sei.

Alle Ermittelungen der Wärmewerthe sind, wie immer, in auf 25 Atm. verdichtetem Sauerstoff, durch Verbrennung meist im Berthelot'schen, einzeln im Mahler'schen Apparate ausgeführt. Die völlige Uebereinstimmung der mit den beiden Apparaten erzielten Resultate ist ein neuer Beweis für die Gleichwerthigkeit beider.

I. Hippursäure,

$C_9H_9NO_3$.

$CO \cdot N\begin{cases} H \\ CH_2 \cdot COOH \end{cases}$ . . . . . 179.

Der Wärmewerth der Hippursäure ist von uns bereits früher (Abhdlg. XXV)[1] und zwar zu 1014,5 Cal. ermittelt worden, während Berthelot und André dafür 1012,9 Cal. gefunden hatten. Die fast völlige Uebereinstimmung beider Zahlen liess die eine wie die andere als richtig betrachten. Die Berechnung des Wärmewerthes rief jedoch die Vermuthung hervor, der früher von uns gefundene Werth könne um ein Weniges zu hoch sein. Um jeden Zweifel hierüber zu beseitigen, wurde eine ganze Reihe von neuen Bestimmungen vorgenommen.

Nach der oben angeführten Weise der Rechnung ergiebt sich der Wärmewerth der Hippursäure folgendermassen:

Benzamid, gefunden[2])	847,8 Cal.
Constante für $-H + CH_2 \cdot COOH$	162,7 „
	1010,5 Cal.

während, wie erwähnt, früher für Hippursäure 1014,5 Cal. gefunden wurde. Ist die Differenz von 4 Cal. zwischen Rechnung und Befund auch nicht gross, so lag uns doch daran, zu ermitteln, ob diese Differenz auf einen kleinen Fehler der ange-

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 385.

[2]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 18.

nommenen Constante, die ein Mittelwerth aus verschiedenen Beobachtungen ist, oder auf eine nicht völlig richtige Beobachtung zurückzuführen ist. Es wurden daher folgende neun Bestimmungen vorgenommen, zu denen für 1 bis 5 der Mahler'sche, dagegen für 6 bis 9 der Berthelot'sche Apparat verwandt wurde. Die angewandte Hippursäure war von uns selbst aus Ziegenharn dargestellt und durch vielfache Krystallisationen, unter Zuhülfenahme von aschenfreier Blutkohle, gereinigt worden, bis sie absolut farblos und geruchlos war.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz		ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\vartheta_n - \vartheta_1$	Wasserwerth W_a	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$
	Hippursäure Grm.	Zusätze Grm.	Grad	Grad	Grad	Grm.	cal.
1.	1,0404	—	17,8035	15,6964	2,1071	2804,6	5909,6
2.	1,0146	—	17,8007	15,7458	2,0549	2804,6	5763,2
3.	1,0175	—	17,9462	15,8869	2,0593	2804,6	5775,5
4.	1,1394	—	18,3239	16,0184	2,3055	2804,6	6466,0
5.	1,1531	—	17,9247	15,5906	2,3341	2804,6	6546,2
6.	1,0268	—	17,9494	15,6235	2,3259	2507,6	5832,4
		Collodium					
7.	0,9096	0,0009	17,7149	15,6504	2,0645	2507,6	5176,9
8.	1,0220	0,0028	17,6627	15,3441	2,3186	2507,6	5814,1
		Naphthalin					
9.	0,9925	0,0053	18,0959	15,8271	2,2688	2507,6	5689,2

Correctionen.

	Eisen cal.	Salpetersäure cal.	Zusätze cal.	im Ganzen cal.
1.	9,1	15,5	—	24,6
2.	9,1	14,0	—	23,1
3.	9,1	13,0	—	22,1
4.	9,1	7,5	—	16,6
5.	9,1	14,2	—	23,3
6.	9,1	12,5	—	21,6
7.	9,1	14,5	2,5	26,1
8.	9,1	15,7	7,8	32,6
9.	9,1	15,6	51,0	75,7

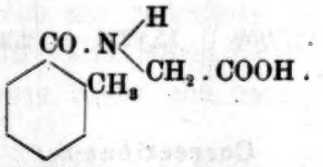
	Wärmewerth der Hippursäure cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	5885,0	5656,5	1012,5	99,97
2.	5740,1	5657,5	1012,7	99,99
3.	5753,4	5654,5	1012,2	99,94
4.	6449,4	5660,4	1013,2	100,05
5.	6522,9	5656,9	1012,6	99,98
6.	5810,8	5659,1	1013,0	100,02
7.	5150,8	5662,8	1013,8	100,09
8.	5781,5	5657,0	1012,6	99,99
9.	5613,5	5655,9	1012,4	99,97
	Mittel	5657,8	1012,7	für constant. Volum
			1012,6	„ „ Druck
			143,9	Bildungswärme.

Nach Obigem haben wir:

Hippursäure	berechnet	1010,4 Cal.
„	gefunden	1012,6 „

II. Isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NO_3$ . . 193.

1. Ortho-Tolursäure,



Auf gleiche Weise wie sich Hippursäure vom Benzamid ableitet, so entsteht die Tolursäure durch Eintritt der Atomgruppe $—CH_2.COOH$, an Stelle eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomes, in das Amid der Ortho-Toluylsäure.

Der Wärmewerth des Amides dieser Säure ist nicht direct ermittelt. Derselbe ist aber durch Rechnung zu finden, da der Wärmewerth der Amide der einbasischen Säuren nach Abhandl. XXXIV[1]) um 75,9 Cal. höher liegt, als der der zugehörigen Säuren. Es ist demnach:

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 34.

Ortho-Toluylsäure, gefunden Abhandl. XVIII [1])	929,4 Cal.
Constante der Amide	75,9 „
Ortho-Toluylamid	1005,3 Cal.

Hierzu kommt die Constante für $-CH_2.COOH$ und liefert den Werth der Ortho-Tolursäure:

Ortho-Toluylamid	1005,3 Cal.
Constante für $-CH_2.COOH$	162,7 „
Ortho-Tolursäure, berechnet	1168,0 Cal.

Nach folgenden Bestimmungen ist
der gefundene Werth 1168,2 Cal.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz O.-Tolursäure Grm.	Collodium Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	Wasserwerth W_a Grm.	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$ cal.
1.	0,8833	0,0010	18,3668	16,2248	2,1420	2507,6	5371,3
2.	0,7503	0,0014	17,7493	15,9286	1,8207	2507,6	4565,6
3.	0,8992	0,0011	18,6387	16,4570	2,1817	2507,6	5470,8

Correctionen.

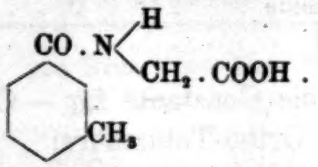
	Eisen cal.	Salpetersäure cal.	Collodium cal.	Im Ganzen cal.
1.	9,1	15,6	2,8	27,5
2.	9,1	13,3	4,3	26,7
3.	9,1	15,2	3,1	27,4

Wärmewerth

	der O.-Tolursäure cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	5343,8	6049,8	1167,6	99,98
2.	4538,9	6049,4	1167,5	99,98
3.	5443,4	6053,6	1168,3	100,04
	Mittel	6050,9	1167,8	für const. Volum
			1168,2	„ „ Druck
			151,3	Bildungswärme.

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 133.

2. Meta-Tolursäure,



Der Wärmewerth berechnet sich wie bei der Ortho-Tolursäure:

Metatoluylsäure, gefunden (Abhandl. XVIII)[1]	929,1 Cal.
Constante der Amide	75,9 „
Meta-Toluylamid	1005,0 Cal.
Constante für $-CH_2 . COOH$	162,7 „
Meta-Tolursäure, berechnet	1167,7 Cal.
„ „ gefunden	1167,6 „

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz M.Tolursäure Grm.	Substanz Collodium Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	Wasserwerth W_a Grm.	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$ cal.
1.	0,9977	0,0008	18,2889	15,8719	2,4170	2507,6	6060,9
2.	0,8567	0,0009	18,6058	16,5295	2,0763	2507,6	5206,5
3.	0,8629	0,0011	18,7758	16,6832	2,0926	2507,6	5247,4

Correctionen.

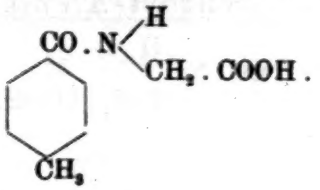
	Eisen cal.	Salpetersäure cal.	Collodium cal.	Im Ganzen cal.
1.	9,1	17,5	2,2	28,8
2.	9,1	15,3	2,5	26,9
3.	9,1	13,9	3,1	26,1

Wärmewerth

	der M.-Tolursäure cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	6032,1	6046,0	1166,9	99,97
2.	5179,6	6046,0	1166,9	99,97
3.	5221,3	6050,9	1167,8	100,05
	Mittel	6047,6	1167,2	für const. Volum
			1167,6	„ „ Druck
			151,9	Bildungswärme.

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 134.

3. Para-Tolursäure,



Die Berechnung ergiebt:

Para-Toluylsäure, gefunden (Abhandl. XVIII)[1]	927,4 Cal.
Constante der Amide	75,9 „
Para-Toluylamid	1003,3 Cal.
Constante für $-CH_2COOH$	162,7 „
Para-Tolursäure, berechnet	1166,0 Cal.
„ „ gefunden	1168,1 „

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz P.-Tolursäure Grm.	Substanz Collodium Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	Wasserwerth W_a Grm.	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$ cal.
1.	0,9846	—	17,6258	15,2403	2,3855	2507,6	5981,9
2.	0,9718	0,0020	17,8794	15,5227	2,3567	2507,6	5909,7
3.	0,8688	0,0027	17,5533	15,4439	2,1094	2507,6	5289,5

Correctionen.

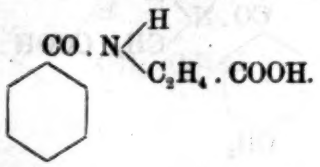
	Eisen cal.	Salpetersäure cal.	Collodium cal.	Im Ganzen cal.
1.	9,1	16,3	—	25,4
2.	9,1	16,0	5,6	30,7
3.	9,1	15,5	7,6	32,2

Wärmewerth

	der P.-Tolursäure cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	5956,5	6049,7	1167,6	99,99
2.	5879,0	6049,6	1167,6	99,99
3.	5257,3	6051,2	1167,9	100,02
	Mittel	6050,2	1167,7	für const. Volum
			1168,1	„ „ Druck
			151,4	Bildungswärme.

[1] Dies. Journ. [2] 40, 134.

4. Benzoyl-Alanin,



Ebenso wie Hippursäure sich von Benzamid und Essigsäure herleiten lässt, so steht das Benzoyl-Alanin in gleicher Beziehung zum Benzamid und der Propionsäure. Und da die homologen aliphatischen Sänren im festen Zustand sich um 156,6 Cal. von einander unterscheiden (Abhandl. XXX)[1]), so wird auch die Constante für $CH_2 . COOH$ einen um 156,6 Cal. höheren Werth annehmen, indem sie in die Constante $C_2H_4 . COOH$ übergeht. Der letztere Werth wird demnach 319,3 Cal.

Hiernach berechnet sich der Wärmewerth des Benzoyl-Alanins:

Benzamid	847,8 Cal.
Constante $C_2H_4 . COOH$ . . .	319,3 „
Benzoyl-Alanin, berechnet . . .	1167,1 Cal.
„ „ gefunden . . .	1168,7 „

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz		ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\vartheta_n - \vartheta_1$	Wasserwerth W_a	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$
	Benzoyl-Alanin	Collodium					
	Grm.	Grm.	Grad	Grad	Grad	Grm.	cal.
1.	0,8721	0,0007	18,9710	16,8559	2,1151	2507,6	5303,8
2.	0,8032	0,0013	18,1439	16,1940	1,9499	2507,6	4889,6
3.	0,9199	0,0009	18,6952	16,4630	2,2322	2507,6	5597,5

Correctionen.

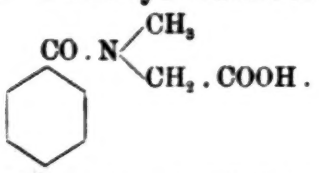
	Eisen	Salpetersäure	Collodium	Im Ganzen
	cal.	cal.	cal.	cal.
1.	9,1	15,5	2,0	26,6
2.	9,1	14,1	3,6	26,8
3.	9,1	16,6	2,5	28,2

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1893, 627; dies. Journ. [2] 43, 110.

Wärmewerth

	des Benzoyl-Alanins cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	5277,2	6051,1	1167,9	99,97
2.	4862,8	6054,3	1168,5	100,02
3.	5569,3	6054,2	1168,5	100,02
	Mittel	6053,2	1168,3 für const. Volum	
			1168,7 „ „ Druck	
			150,8 Bildungswärme.	

5. Benzoyl-Sarkosin,



Das Benzoyl-Sarkosin ist ein Methylbenzamid, in dem ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch $-CH_2.COOH$ ersetzt ist. Der uns unbekannte Werth des Methylbenzamids ergiebt sich aus dem des Benzamids, zu welchem für die am Stickstoff substituirte CH_3-Gruppe nach Abhandlungen XXV[1]), XXXI[2]), XXXIII[3]) der Werth von 166,6 Cal. hinzuzurechnen ist:

Benzamid	847,8 Cal.
Constante für CH_3	166,6 „
Methylbenzamid	1014,4 Cal.
Constante für $CH_2.COOH$ . .	162,7 „
Benzoyl-Sarkosin, berechnet . .	1177,1 Cal.
„ „ gefunden . .	1180,9 Cal.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Benzoyl-Sarkosin Grm.	Collodium Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	Wasserwerth W_a Grm.	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$ cal.
1.	0,6211	0,0007	17,6950	16,1712	1,5238	2507,6	3821,1
2.	0,6408	0,0010	18,1284	16,5553	1,5731	2507,6	3944,7
3.	0,5847	0,0010	18,2003	16,7655	1,4348	2507,6	3597,9

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 394.
[2]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1894, 57; dies. Journ. [2] **49**, 490.
[3]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1894, 245; dies. Journ. [2] **50**, 395.

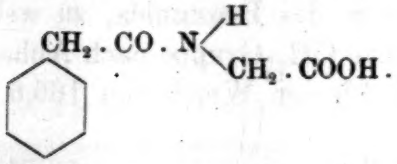
Correctionen.

	Eisen cal.	Salpetersäure cal.	Collodium cal.	Im Ganzen cal.
1.	9,1	11,5	2,0	22,6
2.	9,1	11,7	2,8	23,6
3.	9,1	11,7	2,8	22,6

Wärmewerth

	des Benzoyl-Sarkosins cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	3798,5	6115,8	1180,3	99,99
2.	3921,1	6119,1	1181,0	100,04
3.	3575,3	6114,8	1180,2	99,97
	Mittel	6116,5	1180,5 für const. Volum	
			1180,9 „ „ Druck	
			138,6 Bildungswärme.	

6. Phenacetursäure,



Die Phenacetursäure ist Phenylacetamid, in welchem ein Atom Wasserstoff der NH_2-Gruppe durch $CH_2.COOH$ ersetzt ist. Sie leitet sich daher von der Phenylessigsäure ab, indem zu dem Wärmewerthe derselben die Constante der Amide und die Constante der $CH_2.COOH$-Gruppe hinzugezählt wird. Der Wärmewerth der Phenylessigsäure ist früher (Abhandl. XVIII)[1]) von uns zu 933,2 Cal. gefunden worden. Verschiedene Gründe sprechen aber dafür, dass diese Zahl um etwas zu hoch liegt. Namentlich der für Phenacetursäure hiernach berechnete Werth liess uns die Richtigkeit dieser Zahl unmöglich erscheinen. Wir haben daher neue Ermittelungen mit einem neu hergestellten Präparate, über welche im Anhange (s. unten) berichtet werden soll, vorgenommen. Bei diesen Bestimmungen ist der Werth der Phenylessigsäure

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 134.

zu 930,7 Cal. gefunden worden. Ganz bestimmte Erwägungen, auf welche wir unten eingehen werden, lassen auch diese Zahl noch um etwas zu hoch erscheinen und bestimmen uns, den richtigen Werth dieser Säure zu 927,6 Cal. anzunehmen. Hiernach berechnet sich der Wärmewerth der Phenacetursäure:

Phenylessigsäure	927,6 Cal.
Contante der Amide	75,9 „
Constante für $CH_2 . COOH$ . .	162,7 „
Phenacetursäure, berechnet . .	1166,2 Cal.
„ gefunden . .	1165,5 „

Bestimmung des Wärmewerthes der Phenacetursäure.

	Substanz		ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\vartheta_n - \vartheta_1$	Wasserwerth W_a	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$
	Phenacetursäure Grm.	Collodium Grm.	Grad	Grad	Grad	Grm.	cal.
1.	0,8967	—	18,1426	15,9724	2,1702	2507,6	5442,0
2.	0,8937	0,0019	17,9140	15,7502	2,1638	2507,6	5425,9
3.	0,9180	0,0012	18,2336	16,0121	2,2215	2507,6	5570,6

Correctionen.

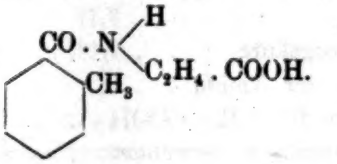
	Eisen cal.	Salpetersäure cal.	Collodium cal.	Im Ganzen cal.
1.	9,1	20,6	—	29,7
2.	9,1	15,9	5,3	30,3
3.	9,1	15,9	3,4	28,4

Wärmewerth

	d. Phenacetursäure cal.	pro Grm. cal.	pro Grm-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	5412,3	6035,8	1164,9	99,98
2.	5395,6	6037,4	1165,2	100,01
3.	5542,2	6037,2	1165,2	100,01
	Mittel	6036,8	1165,1	für const. Volum
			1165,5	„ „ Druck.
			154,0	Bildungswärme.

III. Isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_{11}H_{13}NO_3$ . . 207.

1. Ortho-Toluyl-Alanin.



Das O.-Toluyl-Alanin kann als O.-Toluylamid betrachtet werden, in welchem ein Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe durch die Atomgruppe $-C_2H_4.COOH$ ersetzt ist.

Der Werth des O.-Toluylamids ist oben ermittelt, derselbe beträgt 1005,3 Cal. Der Werth für die Constante $-C_2H_4.COOH$ ist 319,3 Cal. Darnach berechnet sich der Werth des O.-Toluyl-Alanin:

O.-Toluylamid	1005,3 Cal.
Constante für $C_2H_4.COOH$ . .	319,3 „
O.-Toluyl-Alanin, berechnet . .	1324,6 Cal.
„ „ gefunden . .	1322,3 „

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz		ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\vartheta_n - \vartheta_1$	Wasserwerth W_a	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$
	O.-Toluyl-Anilin Grm.	Collodium Grm.	Grad	Grad	Grad	Grm.	cal.
1.	0,8845	0,0011	18,6656	16,4024	2,2632	2507,6	5675,2
2.	0,8116	0,0010	18,0747	15,9982	2,0765	2507,6	5207,0
3.	0,8465	0,0011	18,1546	15,9873	2,1673	2507,6	5434,7

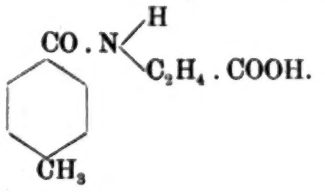
Correctionen.

	Eisen cal.	Salpetersäure cal.	Collodium cal.	Im Ganzen cal.
1.	9,1	16,7	3,1	28,9
2.	9,1	15,1	2,8	27,0
3.	9,1	15,3	3,1	27,5

Wärmewerth

	des O.-Toluyl-Alanins cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	5646,3	6383,6	1321,4	99,98
2.	5180,0	6382,4	1321,2	99,97
3.	5407,2	6387,7	1322,3	100,05
	Mittel	6384,6	1321,6 für const. Volum	
			1322,3 „ „ Druck	
			160,2 Bildungswärme.	

2. Para-Toluyl-Alanin,



Der Werth des Para-Toluyl-Alanins berechnet sich aus dem Para-Toluylamid und der Constanten für $-C_2H_4 . COOH$:

Para-Toluylamid	1003,3 Cal.
Constante für $-C_2H_4 . COOH$.	319,3 „
Para-Toluyl-Alanin, berechnet .	1322,6 Cal.
„ „ „ gefunden .	1320,0 „

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz P.-Toluyl-Alanin Grm.	Collodium Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	Wasserwerth W_a Grm.	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$ cal.
1.	1,0160	0,0010	19,2273	16,6327	2,5946	2507,6	6506,2
2.	0,8561	0,0007	18,5203	16,3329	2,1874	2507,6	5485,1
3.	0,7214	0,0012	17,9253	16,0818	1,8435	2507,6	4622,8

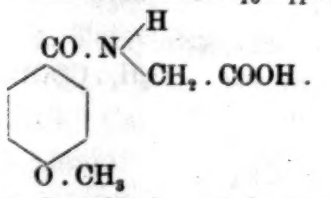
Correctionen.

	Eisen cal.	Salpetersäure cal.	Collodium cal.	Im Ganzen cal.
1.	9,1	19,5	2,8	31,4
2.	9,1	15,9	2,0	27,0
3.	9,1	13,5	3,4	26,0

Wärmewerth

	des P.-Toluyl-Alanins cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	6474,8	6372,8	1319,2	99,99
2.	5458,1	6375,5	1319,7	100,03
3.	4596,8	6372,0	1319,0	99,98
	Mittel	6373,4	1319,3	für const. Volum
			1320,0	„ „ Druck
			162,5	Bildungswärme.

IV. **Anisursäure, $C_{10}H_{11}NO_4$ . . . . 209.**



Anisursäure ist Anisamid, in welchem ein Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe durch $CH_2 . COOH$ ersetzt ist.

Da der Wärmewerth des Anisamids nicht ermittelt ist, so ist derselbe aus dem der Anissäure zu berechnen.

Anissäure (Abhandl. XVIII) [1]) . .	895,2 Cal.
Constante der Amide	75,9 „
Anisamid	971,1 Cal.

Hierzu kommt die Constante für $CH_2 . COOH$, um den Wärmewerth der Anisursäure zu finden:

Anisamid	971,1 Cal.
Constante für $CH_2 . COOH$ . .	162,7 „
Anisursäure, berechnet	1133,8 Cal.
„ gefunden	1135,7 „

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz: Anisursäure Grm.	Substanz: Collodium Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	Wasserwerth W_a Grm.	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$ cal.
1.	0,9482	0,0008	18,9275	16,8639	2,0636	2507,6	5174,7
2.	0,6398	0,0006	18,2370	16,8420	1,3950	2507,6	3498,1
3.	0,5847	0,0010	18,6693	17,3933	1,2760	2507,6	3199,7

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 131.

Correctionen.

	Eisen cal.	Salpetersäure cal.	Collodium cal.	Im Ganzen cal.
1.	9,1	15,1	2,2	26,4
2.	9,1	10,2	1,7	21,0
3.	9,1	9,4	2,8	21,3

Wärmewerth

	der Anisursäure cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	5148,3	5429,6	1134,8	99,93
2.	3477,1	5434,7	1135,9	100,02
3.	3178,4	5435,9	1136,1	100,05
	Mittel	5433,4	1135,6	für const. Volum
			1135,7	„ „ Druck
			183,8	Bildungswärme.

Uebersicht.

In nachstehender Tabelle finden sich die direct durch Verbrennung ermittelten mit den berechneten Werthen zusammengestellt. Die Uebereinstimmung beider ist in den meisten Fällen geradezu überraschend. Durch dieselbe wird der Beweis der Richtigkeit einerseits der für die Ausgangspunkte der Rechnungen angewandten, direct gefundenen Zahlen und andererseits der Richtigkeit der eingeführten Constanten erbracht.

Der Berechnung der Bildungswärme aus den Elementen sind hier, wie früher überall, die Werthe C 94 Cal. und H_2 69 Cal. zu Grunde gelegt.

Die Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens, in der Columne 100 *k*, hat Herr Dr. Franke im Ostwald'schen Laboratorium auszuführen die Güte gehabt, dem dafür unser verbindlichster Dank gebracht sei.

		Mol.-Gew.	Wärmewerth bei const. Druck		Bildungswärme	100 *k*
			Gefunden Cal.	Berechnet Cal.	Cal.	
Hippursäure . . .	$C_9H_9NO_3$	179	1012,6	1010,5	143,9	0,0222
O.-Tolursäure . .	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1168,2	1168,0	151,3	0,0192
M.-Tolursäure . .	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1167,6	1167,7	151,9	0,0208
P.-Tolursäure . .	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1168,1	1166,0	151,4	0,0199
Benzoylalanin . .	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1168,7	1167,1	150,8	0,0194
Benzoylsarkosin .	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1180,9	1177,1	138,6	0,0499
Phenacetursäure .	$C_{10}H_{11}NO_3$	193	1165,5	1166,2	154,0	0,0203
O.-Toluyl-Alanin .	$C_{11}H_{13}NO_3$	207	1322,3	1324,6	160,2	0,0165
P.-Toluyl-Alanin .	$C_{11}H_{13}NO_3$	207	1320,0	1322,6	162,5	0,0168
Anisursäure . . .	$C_{10}H_{11}NO_4$	209	1135,7	1133,8	183,8	0,0161

1. Isomerie.

Die drei Tolursäuren unterscheiden sich von einander nur durch die verschiedene Stellung der Methylgruppen zu den Seitenketten. Gemäss früherer Mittheilungen (Abhandl. XX[1]), Abhandl. XXVI[2]), Abhandl. XXXIII)[3]) unterscheiden sich stellungsisomere Verbindungen von einander dadurch, dass der Wärmewerth der Orthoverbindungen am höchsten, der der Paraverbindungen am tiefsten, der der Metaverbindungen zwischen beiden liegt; Gleiches, nur noch in viel mehr ausgesprochenem Maasse, trifft zu in Bezug auf die Aviditätsgrösse, ausgedrückt in dem elektrischen Leitvermögen der Säuren. Die Tolursäuren machen eine Ausnahme von dieser Regel. Liegt auch der Wärmewerth der Metasäure (1167,6 Cal.) um etwas tiefer als der der Orthosäure (1168,2 Cal.), so steht doch der Werth der Parasäure (1168,2 Cal.) dem der Orthosäure so nahe, dass die Verschiedenheit völlig im Bereiche der Beobachtungsfehler liegt. Der Wärmewerth der drei Tolursäuren ist so wenig von einander verschieden, dass derselbe für alle drei Säuren als wesentlich gleich bezeichnet werden kann. Ebenso verhält sich das Leitvermögen. Während die

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 357. [2]) Das. **45**, 339.
[3]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1894, 240; dies. Journ. [2] **50**, 390.

Orthotoluylsäure um etwa 2,5 Mal stärker ist als die Meta- und Parasäure, findet bei den drei Tolursäuren kaum eine Verschiedenheit statt. Wenn auf die ganz kleinen Zahlendifferenzen noch Gewicht zu legen ist, so würde gerade das Umgekehrte von der allgemeinen Regel zutreffen, insofern als das Leitungsvermögen der Orthosäure um etwas geringer als das der beiden anderen ist. Die Differenzen sind aber so verschwindend, dass die Aviditätsgrösse der drei Säuren, ebenso wie deren Wärmewerth, als wesentlich gleich bezeichnet werden kann.

Benzoyl-Alanin und Benzoyl-Sarkosin sind sehr von einander verschieden, sowohl in Betreff des Wärmewerthes, wie betreffs des Leitungsvermögens.

	Wärmewerth Cal.	100 k
Benzoyl-Alanin	1168,7	0,0194
Benzoyl-Sarkosin. . . .	1180,9	0,0499.

Während das Benzoyl-Alanin, sowohl in seinem Wärmewerthe wie im Leitvermögen, den Tolursäuren so gut wie gleich ist, liegt der Wärmewerth des Benzoyl-Sarkosins um 12,2 Cal. höher als der des entsprechenden Alanins, und es ist die Aviditätsgrösse des Benzoyl-Sarkosins um 2,6 Mal grösser als die des Benzoyl-Alanins.

In Bezug auf ihre Wärmewerthe verhalten sich die beiden benzoylirten Verbindungen auf gleiche Weise wie Alanin und Sarkosin. Die Wärmewerthe der letzteren sind nach Abhandl. XXV[1]):

Alanin	387,7	13,5 Cal.
Sarkosin.	401,2	

Die Differenz beider ist bedingt durch die verschiedene Lage der CH_3-Gruppe. Im Alanin ist dieselbe an ein Kohlenstoffatom, im Sarkosin an ein Stickstoffatam gebunden. Je nach der Art dieser Bindung beträgt aber der Werth dieser Gruppe 156,6 Cal., resp. 166,6 Cal. (Abhandl. XXXIV).[2]) Der gleiche Einfluss, welcher die Höhe des Wärmewerthes bedingt, macht sich also auch in dem Leitvermögen geltend, ebenso wie dieses

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 393.

[2]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 32.

früher für Diglycolaminsäure und Asparaginsäure, wo gleiche Beziehungen obwalten, gezeigt worden ist.[1])

Für die beiden letzteren isomeren Säuren sind uns von Hrn. Dr. Hans Wislicenus folgende Messungen des Leitvermögens mitgetheilt worden:

Diglycolaminsäure.

v	μ	100 m	100 k
32	59,49	16,81	0,1062
64	87,41	24,69	0,1265
128	125,1	35,34	0,1516
256	170,6	48,19	0,1751
512	218,0	61,58	0,1928
1024	265,0	74,85	0,2176.

Asparaginsäure.

v	μ	100 m	100 k
32	23,72	6,701	0,0150
64	34,13	9,665	0,0162
128	50,19	14,18	0,0183
256	71,92	20,32	0,0202
512	101,6	28,69	0,0225
1024	141,3	40,84	0,0275

Aus dem Leitvermögen einerseits des Benzoyl-Alanins und des Benzoyl-Sarkosins, sowie andererseits der Asparaginsäure und der Diglycolaminsäure ist daher zu folgern, dass das Leitvermögen bei der Bindung eines Radicals an ein Stickstoffatom ebenso einen Zuwachs erfährt, wie dieses für den Wärmewerth von uns nachgewiesen worden ist.

Die Phenacetursäure steht sowohl hinsichtlich des Wärmewerthes wie des Leitvermögens den Tolursäuren sehr nahe.

Ortho-Toluyl-Alanin und Para-Toluyl-Alanin zeigen im Wärmewerth das normale Verhalten der Ortho- und Paraverbindungen, insofern der Werth des Ortho-Toluyl-Alanins höher als der der Paraverbindung liegt. Dagegen ist das Leitvermögen beider Körper als gleich zu betrachten.

2. Homologie.

Vergleichen wir den Wärmewerth der Hippursäure mit dem der Tolursäuren und der Toluyl-Alanine, so erhalten wir folgende Zahlenwerthe:

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1894, 61; dies. Journ. [2] **49**, 493.

Hippursäure	1012,6	155,6 Cal.
O.-Tolursäure	1168,2	
O.-Toluyl-Alanin	1322,3	154,1 „
Hippursäure	1012,6	155,1 Cal.
M.-Tolursäure	1167,7	
Hippursäure	1012,6	155,5 Cal.
P.-Tolursäure	1167,1	
P.-Toluyl-Alanin	1320,0	151,9 „

Bei dem Vergleiche der Benzoësäure mit den drei Toluylsäuren und bei dem Vergleiche der Salicylsäure mit den Oxytoluylsäuren (Abhandl. XXXIII)[1]) sind wir zu ganz ähnlichen Beziehungen gekommen. Dieselben zeigen, dass die strengen Regelmässigkeiten, welche in der aliphatischen Reihe vorhanden sind, wo sowohl die festen einbasischen Säuren (Abhandl. XXX)[2]) wie deren Amide und Anilide (Abhandl. XXXIV)[3]) eine ganz regelmässige Erhöhung des Wärmewerthes von 156,6 Cal. für jeden Zuwachs von CH_2 zeigen, in der aromatischen Reihe nicht in gleichem Maasse vorhanden sind. Andererseits kommt aber auch die einzige Anomalie im thermischen Verhalten der Ameisensäure zur Essigsäure in der aromatischen Reihe nicht vor.

3. Thermischer Werth des Benzoyls $C_6H_5.CO$ bei der Bindung an Stickstoff.

Hippursäure ist ein Glycocoll, in welchem ein Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe durch Benzoyl ersetzt ist. Ebenso leitet sich Benzoyl-Alanin und Benzoyl-Sarkosin vom Alanin und Sarkosin durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Benzoyl her. Durch Vergleichung der thermischen Werthe der drei Verbindungen muss sich daher eine Constante für diese Reaction ergeben. Wir haben:

Hippursäure	1012,6	778,0 Cal.
Glycocoll (Abhandl. XXV)[4])	234,6	

[1]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1894, 242; dies. Journ. [2] **50**, 392.
[2]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1893, 627; dies. Journ. [2] **49**, 110.
[3]) Ber. Kön. Sächs. Ges. 1895, 25; dies. Journ. [2] **52**, 61.
[4]) Dies. Journ. [2] **44**, 381.

Benzoyl-Alanin	1168,7	781,0 Cal.
Alanin (Abhandl. XXV)[1]. .	387,7	
Benzoyl-Sarkosin	1180,9	779,8 Cal.
Sarkosin (Abhandl. XXV)[2] .	401,1	

Durch Eintritt einer Benzoylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes einer NH_2-Gruppe wird daher der Wärmewerth im Mittel um 779,6 Cal. erhöht.

4. Thermischer Werth des Toluyls $C_7H_7.CO$ bei der Bindung an Stickstoff.

Die Tolursäuren sind Glycocoll, in welchem ein Stickstoffatom der NH_2-Gruppe durch Toluyl ersetzt ist; ebenso sind die Toluyl-Alanine als Alanine zu betrachten, in denen je ein Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe durch Toluyl vertreten ist. Demnach wird der Werth des Toluyls:

Ortho-Tolursäure	1168,2	933,6 Cal.
Glycocoll	231,6	
Meta-Tolursäure	1167,6	933,0 Cal.
Glycocoll	234,6	
Para-Tolursäure	1168,1	933,5 Cal.
Glycocoll	234,6	
Ortho-Toluyl-Alanin	1322,3	934,6 Cal.
Alanin	387,7	
Para-Toluyl-Alanin	1320,0	932,3 Cal.
Alanin	387,7	

Im Durchschnitte beträgt die Differenz 933,4 Cal., und um diesen Betrag wird also der Wärmewerth einer Verbindung beim Ersatze eines Wasserstoffatoms einer NH_2-Gruppe durch Toluyl erhöht.

Die beiden homologen Atomgruppen haben also bei der Stickstoffbindung die Werthe:

Benzoyl C_6H_5CO	779,6	153,8 Cal.
Toluyl C_7H_7CO	933,4	

Auf die Werthe, welche diese Atomgruppen bei der Bindung an Kohlenstoff und an Sauerstoff annehmen, wird in einer späteren Arbeit zurückzukommen sein.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 382. [2]) Das. S. 384

Anhang.

Wärmewerth der Phenylessigsäure.

$C_8H_8O_2$ . . . . . 136.

Der Wärmewerth der Phenylessigsäure ist, wie oben erwähnt, früher von uns zu 933,2 Cal. ermittelt worden. Dieser Werth hat seit Langem unser Befremden erregt, da derselbe auf keine Weise mit den Gesetzen der Homologie in Einklang zu bringen ist. Vergleichen wir nämlich die für Benzoësäure, Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure gefundenen Werthe, so erhalten wir folgende Differenzen:

Benzoësäure $C_7H_6O_2$	771,7	
		160,5 Cal.
Phenylessigsäure $C_8H_8O_2$ . . .	933,2	
		152,2 „
Phenylpropionsäure $C_9H_{10}O_2$ . .	1085,5	

Wir haben daher hier zwischen Benzoësäure und Phenylessigsäure eine viel grössere, zwischen Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure eine viel kleinere Differenz, als nach Analogie anderer homologer Säuren zu erwarten ist, während beim Vergleiche von Benzoësäure und Phenylpropionsäure sich ein durchaus normales Verhalten ergiebt:

Benzoësäure $C_7H_6O_2$ . . .	771,7	
		$2 \times 156{,}9$ Cal.
Phenylpropionsäure $C_9H_{10}O_2$	1085,5	

Es muss daher der Werth der Phenylessigsäure wahrscheinlich um etwas zu hoch gefunden sein.

Schon ehe wir die vorliegende Untersuchung begannen, haben wir die Bestimmungen des Wärmewerthes der Phenylessigsäure mehrfach, theils mit dem früheren, theils mit einem anderen Präparate wiederholt, ohne aber zu wesentlich anderen Zahlen zu kommen, bis wir jetzt fanden, dass der gewöhnlichen Phenylessigsäure eine fremde Substanz äusserst hartnäckig anhaftet, welche durch Krystallisation auf keine Weise von ihr zu trennen ist, wohl aber, wenn die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Aether ausgeschüttelt wird, wobei die fremde Materie in Lösung geht und beim Verdunsten der

ätherischen Lösung als schwarzes Oel von widerwärtigem Geruche zurückbleibt.

Auf Grund dieser Beobachtung wurde ein neues Präparat hergestellt. Die mit Aether von den fremden Stoffen befreite ammoniakalische Lösung wurde bis zur Ausscheidung der Phenylessigsäure angesäuert, die krystallinisch gefällte Säure wurde an der Saugpumpe möglichst von anhängender Flüssigkeit befreit, mit kaltem Wasser gewaschen und mit dem wenigen anhängenden Wasser bis zum Schmelzen erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Wasser von der krystallinisch erstarrten Säure abgegossen und diese in heissem Benzol gelöst. Die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle dienten zur Bestimmung 1 und 2. Die dabei verbleibende Lösung wurde mit Petroleumäther, worin die Säure schwer löslich ist, versetzt und lieferte dabei Krystalle, welche zur Bestimmung 3 und 4 verwandt wurden. Die von diesen getrennte Flüssigkeit gab, nachdem das Lösungsmittel zum Theil abdestillirt war, eine dritte Krystallisation, mit der Bestimmung 5 und 6 vorgenommen wurden. Die Krystalle der ersten Fraction wurden dann von neuem mit siedendem Petroleumäther behandelt und davon nach einander vier einzelne Krystallisationen gewonnen, von denen die beiden ersten zu Bestimmung 7 und 8 verwandt wurden. Die beiden letzten Krystallisationen wurden nicht mehr untersucht, da sowohl die drei Hauptfractionen wie auch die aus der ersten Fraction gewonnenen beiden Fractionen unter sich völlig übereinstimmende Werthe ergeben hatten.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Phenylessigsäure Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	Wasserwerth W_a Grm.	$W_a(\vartheta_n - \vartheta_1)$ cal.
1.	1,0653	17,6511	15,0397	2,6114	2800	7311,9
2.	1,0686	17,5957	14,9769	2,6188	2800	7332,6
3.	1,0120	17,3345	14,8516	2,4829	2800	6952,1
4.	1,0275	17,4105	14,8929	2,5176	2800	7049,3
5.	1,6373	17,4845	14,9400	2,5445	2800	7124,6
6.	1,0990	17,7206	15,0248	2,6958	2800	7548,2
7.	1,0127	17,4902	15,0088	2,4814	2800	6947,9
8.	1,0321	17,[illegible]549	15,0257	2,5292	2800	7081,8

Correctionen.

	Eisen cal.	Salpetersäure cal.	Im Ganzen cal.
1.	9,1	17,8	26,9
2.	9,1	16,8	25,9
3.	9,1	19,5	28,6
4.	9,1	17,8	26,9
5.	9,1	17,8	26,9
6.	9,1	17,5	26,6
7.	9,1	16,5	25,6
8.	9,1	16,5	25,6

Wärmewerth

	der Phenylessigsäure cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1.	7285,0	6838,5	930,0	99,99
2.	7306,7	6837,7	929,9	99,98
3.	6923,5	6841,4	930,4	100,04
4.	7022,4	6834,4	929,5	99,93
5.	7097,7	6842,5	930,6	100,05
6.	7521,6	6844,1	930,8	100,08
7.	6922,8	6835,7	929,7	99,95
8.	7056,2	6836,7	929,8	99,97
	Mittel	6838,9	930,1 für const. Volum	
			930,7 „ „ Druck	
			97,3 Bildungswärme.	

Vergleichen wir den hier gefundenen Werth mit dem der Benzoësäure und der Phenylpropionsäure:

Benzoësäure	771,1	159,0 Cal.
Phenylessigsäure	930,7	
Phenylpropionsäure . . .	1085,5	154,8 „

so erhalten wir zwar eine weit regelmässiger verlaufende Reihe als vorher, aber immer bleibt der für Phenylessigsäure gefundene Werth noch um etwas höher als zu erwarten war.

Wir haben nun die Möglichkeit, diesen Werth auf doppeltem Wege einer Controlle zu unterziehen, indem wir einmal den Werth der Phenylessigsäure durch Abbau aus dem gefundenen Werthe der Phenacetursäure und ausserdem durch Aufbau aus dem Benzole ableiten.

Aus der Phenacetursäure erhalten wir den Werth der Phenylessigsäure, indem von ersterer der Werth der Constante für die CH_2COOH-Gruppe und ausserdem der Werth der Constante der Amide abgezogen wird, also

Phenacetursäure, gefunden . .	1165,5 Cal.
Constante für $CH_2 . COOH$ . .	−162,7 „
Constante der Amide	−75,9 „
Phenylessigsäure, berechnet . .	926,9 Cal.

Vom Benzol leitet sich der Werth der Phenylessigsäure ab, indem ein Atom Wasserstoff durch die $CH_2 . COOH$-Gruppe ersetzt wird. Bei der Bindung an ein Kohlenstoffatom beträgt der Werth der $CH_2 . COOH$-Gruppe 150,9 Cal. Es wird also der Werth der Phenylessigsäure:

Benzol (fest)	777,8
Constante für $CH_2 . COOH$	150,9
Phenylessigsäure, berechnet	928,2

Beide auf ganz verschiedenem Wege ermittelten Werthe liegen sich daher sehr nahe, sie unterscheiden sich von einander nur um 1,3 Cal., so dass es gestattet ist, einen Mittelwerth von 927,6 Cal. dafür anzunehmen.

Vergleichen wir nunmehr die drei homologen Säuren miteinander, so bekommen wir folgende Reihe:

Benzoësäure	771,7 Cal.	155,9 Cal.
Phenylessigsäure . .	927,6 „	157,9 „
Phenylpropionsäure .	1085,5 „	

Es ergiebt sich daher hier eine weit bessere Uebereinstimmung als oben und es wird die für Phenylessigsäure berechnete Zahl ausserdem durch deren Leitfähigkeit bestätigt.

Die Leitfähigkeit der der Phenylessigsäure isomeren Toluylsäuren ist nach Ostwald's Messungen:

	100 k
O.-Toluylsäure	0,0120
M.-Toluylsäure	0,00514
P.-Toluylsäure	0,00515

Die Leitfähigkeit der Phenylessigsäure beträgt nach neuen Messungen, welche Hr. Dittrich für uns im Ostwald'schen Laboratorium ausgeführt hat,

Phenylessigsäure	0,00502.

Vergleichen wir hiermit die Wärmewerthe der vier Säuren, so ergiebt sich eine gleiche Richtung der Zahlenreihe, wenn wir für Phenylessigsäure den berechneten Werth einsetzen:

O.-Toluylsäure	929,4 Cal.
M.-Toluylsäure	929,1 „
P.-Toluylsäure	927,4 „
Phenylessigsäure	927,6 „

Wäre der aus unseren Bestimmungen sich ergebende Wärmewerth der Phenylessigsäure von 930,7 Cal. richtig, so würde die schwächste der vier Säuren den höchsten Energiegehalt besitzen, was sehr unwahrscheinlich ist, während der berechnete Werth in vollem Einklange mit der Aviditätsgrösse dieser Säure steht.

Wir müssen daher annehmen, dass es uns trotz aller Bemühungen nicht gelungen ist, die Phenylessigsäure in absolut reiner Form zu erhalten. Indem wir uns vorbehalten, gelegentlich darauf zurückzukommen, nehmen wir vorläufig die berechnete Zahl 927,6 Cal. als dem wahren Werthe der Phenylessigsäure entsprechend an.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

VII. P. Schickler: Zur Kenntniss eines neuen Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{12}$.

Flawitzky[1]) und Zeidler[2]) haben gezeigt, dass Amyläthyloxyd beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 100° sich in Amylen und Aethylen spaltet.

Auf Grund dieser Erscheinung lag die Möglichkeit nahe, aus 2 Mol. Benzyläthyläther durch Erhitzen mit P_2O_5 unter Abspaltung von Aethylen und Wasser Stilben zu erhalten:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH\,|\,H\,.\,O\,|\,C_2H_4\,|\,H \\ \hline C_6H_5CH\,|\,H\,.\,O\,|\,C_2H_4\,|\,H \end{array}.$$

[1]) Ann. Chem. 169, 205. [2]) Das. 186, 245.

Versuch: 75 Grm. P_2O_5 wurden in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, und 50 Grm. Benzyläthyläther allmählich zufliessen gelassen. Es trat starke Erwärmung ein unter Entwicklung eines brennbaren Gases, welches, in Brom geleitet, Aethylenbromid bildete. Der Rückstand im Kolben war eine zähe, harzartige Masse von krystallinischer Structur. Sie löst sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, scheidet sich aber daraus immer wieder schmierig ab. Deshalb wurde von einer näheren Untersuchung derselben Abstand genommen. (Ich werde übrigens im Folgenden noch einmal auf diesen Körper zurückkommen.)

Da bei obigem Versuch offenbar die Temperatur zu hoch gestiegen war, wurde ein Verdünnungsmittel, und zwar zunächst Benzol, angewandt.

Ueberschüssiges P_2O_5 wurde in Benzol (Siedep. 80°—81°) eingetragen, auf dem Wasserbade mit Kühler erwärmt und langsam Benzyläthyläther zutropfen gelassen. Nach einiger Zeit trat stürmische Reaction ein, sodass gekühlt werden musste. Um ein Festbacken des P_2O_5, resp. HPO_3 zu vermeiden, empfiehlt sich häufiges Umschütteln.

Auch diesmal wurde ein brennbares Gas und zwar einzelne Male in quantitativer Menge erhalten und als Aethylen charakterisirt.

Der Kolben enthielt eine stark blau fluorescirende Flüssigkeit. Das Benzol wurde abdestillirt, und der dickflüssige Rückstand fractionirt. Die Hauptmenge ging bei 250°—270° über. Die höher siedenden Bestandtheile, welche stark nach Phosphorverbindungen rochen, wurden nicht untersucht. (Die Entstehung derselben erklärt sich zum Theil aus dem oft nicht unbedeutenden Gehalt des von einer der ersten Firmen bezogenen P_2O_5 an Phosphor.) Nach mehrmaligem Fractioniren der oben genannten Hauptmenge ging eine klare, farblose, stark aromatisch riechende Flüssigkeit über, welche im Kältegemisch (bei zunehmender Reinheit und kühler Temperatur von selbst) zu einer Krystallmasse erstarrte. Zwischen Papier abgepresst ergab dieselbe harte, derbe Prismen, dern Geruch etwas an den des Benzyläthyläthers erinnert. Schmelzp. 27°—28°, Siedep. 253°—254°. Löslich in allen gebräuchlichen Lö-

sungsmitteln, auch in Ligroin und Petroläther. Die Lösungen des reinen Kohlenwasserstoffs zeigen keine Fluorescenz.

Als zur Darstellung dieses Körpers auch andere Verdünnungsmittel, wie Aether, Xylol, Petroläther, Ligroin verwendet wurden, zeigte sich die interessante Thatsache, dass bei demselben Verfahren wie in Benzollösung entweder gar kein fester Kohlenwasserstoff, oder nur Spuren desselben erhalten wurden.

Nach Verwendung von Xylollösung (Schmelzp. 135°—136°) ging die Hauptfraction bei 285°—289° über. Die Analyse derselben ergab 91,93% C, 8,38% H. Sodann eine Fraction 295°—300°, offenbar Benzyläther. Ferner eine von 300°—360° und darüber, welche lauchartig roch. Brauner, übelriechender Rückstand im Fractionskolben.

In Petrolätherlösung (Siedep. 40°—70°) zeigte sich nur wenig Fluorescenz. Die Hauptmenge des Benzyläthyläthers war unverändert geblieben. Fraction ca. 290°—298° in nur ganz geringer Menge, Rückstand wie in Xylollösung.

Gleiches Resultat in Aetherlösung.

Bei dem Versuch in Ligroinlösung (Siedep. 70°—90°) ebenfalls nur schwache Fluorescenz. Ganz geringe Fraction des fest werdenden Kohlenwasserstoffs bei 250°—270°, dann traten starke Nebel auf und das Thermometer schoss auf 360°. Der Rückstand, stark fluorescirend und aromatisch riechend, war, zum Unterschied von den anderen Versuchen, nicht braun gefärbt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Temperatur von ca. 80° für die Bildung des obigen Kohlenwasserstoffs am günstigsten ist.

Verlief nun die Reaction zunächst unter Abspaltung von Aethylen, resp. Aethylen und ein Molekül Wasser, sodass sich also zunächst Benzylalkohol, resp. Benzyläther bildete, so war zu vermuthen, dass sich der Kohlenwasserstoff auch aus Benzylalkohol, resp. Benzyläther bilden werde, falls hierbei nicht etwa Stilben entstehen würde.

Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Benzylalkohol erhielt Cannizzaro[1]) einen harzartigen Körper von dem gleichen Verhalten, wie der von mir aus Benzyläthyläther mit P_2O_5 ohne

[1]) Ann. Chem. 92, 114.

Verdünnungsmittel erhaltene. Cannizzaro giebt an, die Analyse des möglichst gereinigten (aber nicht krystallinisch erhaltenen) Harzes nähere sich der Formel $C_{14}H_{12}$.

Ich wiederholte, nachdem ich ohne Verdünnungsmittel das gleiche Harz erhalten hatte, den Versuch in Benzollösung und erhielt ca. 50% des obigen, fest werdenden Kohlenwasserstoffs.

Das gleiche Resultat, nur mit etwas schlechterer Ausbeute, gab der Benzyläther.

Die Elementaranalyse des festen Kohlenwasserstoffs, der frei von Phosphor und aus Aether umkrystallisirt war, ergab folgende Resultate.

1. 0,1678 Grm. Substanz ergaben:
   CO_2 = 0,5735 Grm. entspricht 93,21 % C,
   H_2O = 0,1074 „ „ 7,11 „ H.

2. 0,1896 Grm. Substanz ergaben:
   CO_2 = 0,6480 Grm. entspricht 93,21 % C,
   H_2O = 0,1213 „ „ 7,10 „ C.

   Berechnet: 93,33 % C, 6,66 % H.

Die gefundenen Zahlen stimmen somit auf den Körper $C_{14}H_{12}$.

Die Molekulargewichtsbestimmung desselben ergab, mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführt,

in Eisessiglösung . . .	218,
in Benzollösung . . .	183,
berechnet für $C_{14}H_{12}$.	180.

Somit kommt dem Körper die Formel $C_{14}H_{12}$ zu.

Die Versuche, die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs aufzuklären, blieben bis jetzt erfolglos.

Die Oxydationsversuche mit CrO_3 in Eisessig, Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat ergaben bis jetzt kein einheitliches Produkt.

Reductionsmittel waren ohne Einfluss.

Brom wird weder in Aether-, noch in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung, noch bei Gegenwart von Wasser aufgenommen.

Mit Pikrinsäure bildet der Kohlenwasserstoff keine Doppelverbindung. Die Kalischmelze führte zu keinem Ergebniss, da der Körper sich vollständig verflüchtigte.

In seinem Verhalten gegen starke Salpetersäure zeigt der-

selbe eine auffallende Aehnlichkeit mit Dibenzyl.[1]) Beim schwachen Erwärmen mit conc. HNO_3 löst sich der Kohlenwasserstoff mit heftiger Reaction. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln, beim Ausfällen mit Wasser weiterhin ein gelber Körper ab. Aus Alkohol erhält man durch fractionirte Krystallisation 3 Nitrokörper.

Nr. 1. In Alkohol schwer löslich, krystallisirt daraus, wie aus Benzol in schönen, weissen, filzigen Nadeln, welche bei 175° zusammensintern, bei 181° schmelzen. Trotz öfteren Umkrystallisirens ergab die Analyse nur annähernde Werthe für ein Dinitroprodukt, und zwar am besten stimmende Zahlen für ein Dinitrofluoren: $C_{13}H_8(NO_2)_2$ oder eine isomere Verbindung.

0,1587 Grm. gaben 0,3428 Grm. CO_2 und 0,0544 Grm. H_2O.
0,1595 Grm. gaben 15 Ccm. N bei 10° und 750 Mm. Druck.
0,1617 Grm. gaben 15,2 Ccm. N bei 10° und 752 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_4$:	Gefunden:
C	60,93	60,82 %
H	3,12	3,90 „
N	10,93	11,11 11,13 %.

Nr. 2. In Alkohol leicht löslich, zeigte auch nach öfterem Umkrystallisiren keinen ganz glatten Schmelzpunkt. Die Hauptmasse schmilzt bei 108°, ein kleiner Rest bei ca. 140°.

Die N-Bestimmung ergab 11,33%.

0,1445 Grm. lieferten 13,8 Ccm. N bei 11,5° und 760 Mm. Druck.

Es scheinen also zwei isomere Dinitroverbindungen vorzuliegen.

Nr. 3. Oelig, allmählich erstarrend, Schmelzp. 75°, wurde nicht krystallinisch erhalten.

Bei der Reduction dieser Nitroverbindungen in alkoholischer Lösung mittelst metallischen Natriums tritt intensive Blaufärbung auf, welche nach einiger Zeit in Braun umschlägt, während sich ein amorpher, röthlicher Körper abscheidet.

In conc. H_2SO_4 löst sich der Kohlenwasserstoff leicht unter Bildung der Sulfonsäure. Die Kalischmelze des Natriumsalzes derselben ergab eine feste, phenolartig riechende Substanz, deren Menge jedoch nicht zu einer Analyse hinreichte.

---

[1]) Ber. 9, 15 u. Ann. Chem. 137, 260.

Obgleich nun die vorstehenden Versuche keinerlei Anhaltspunkte für die Constitution des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{12}$ ergeben, möge es mir doch gestattet sein, meiner Vermuthung über dieselbe Ausdruck zu geben.

Von den zwei bekannten Körpern der Formel $C_{14}H_{12}$ hat der eine, Stilben oder symmetrisches Diphenyläthylen, die Constitution $C_6H_5CH=CH.C_6H_5$, der andere, das asymmetrische Diphenyläthylen, die Constitution $(C_6H_5)_2C=CH_2$.

Da nun ein drittes Aethylenderivat mit zwei Phenylgruppen von der Formel $C_{14}H_{12}$ nicht möglich ist und, nach den Versuchen zu schliessen, eine doppelte Bindung nicht vorhanden ist, so liegt es nahe, zwei Phenylengruppen in dem Kohlenwasserstoff anzunehmen und ihm die Constitution $\begin{matrix} C_6H_4CH_2 \\ | \\ C_6H_4CH_2 \end{matrix}$ zuzuertheilen. Diese liesse sich auch mit der Entstehungsweise des Kohlenwasserstoffs in Einklang bringen:

$$C_6H_4\,H\,CH_2\,O\,\boxed{C_2H_4}\,H$$
$$C_6H_4\,H\,CH_2\,O\,\boxed{C_2H_4}\,H$$

indem zur Wasserbildung das eine Atom H aus der Aethylgruppe, das andere nicht aus der Methylengruppe, sondern aus der Phenylgruppe entnommen gedacht wird. Die Reaction wäre dann in ähnlicher Weise verlaufen, wie die eingangs erwähnte Bildung von Aethylen und Amylen aus dem Aethylester des Gährungsamylalkohols:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,\boxed{.CH_2.CH_2.O\,\boxed{C_2H_4}\,H} = C_2H_4 + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:C(CH_3)H,$$

wobei das zweite H-Atom auch nicht aus der dem Sauerstoff zunächst liegenden CH_2-Gruppe entnommen worden ist.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXV. Zur Kenntniss des Jodisochinolins und der beiden isomeren Jod-o-Phtalsäuren;

von

A. Edinger.

Bereits bei einer früheren Untersuchung habe ich die Substitutionsfähigkeit eines Wasserstoffatoms durch Jod im Isochinolinkern geprüft. Es hat sich dabei herausgestellt[1]), dass beim Behandeln des Isochinolins mit Jod und Jodsäure ein im stickstoffhaltigen Kern monosubstituirtes Jodisochinolin entsteht, welch' letzteres beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung zu o-Phtalsäure oxydirt wurde.

Meine Bemühungen gingen nun dahin, ein im nicht stickstoffhaltigen Ringe substituirtes Jodisochinolin zu erhalten, um an diesem Körper festzustellen, ob auch in diesem Falle das Jod bei der Oxydation aus dem aromatischen Körper abgeschieden werde oder nicht, und ob eventuell dann eine der isomeren Jod-o-Phtalsäuren, welche auf directem Wege bisher nicht dargestellt sind, erhalten werden könnte.

Da nach den Angaben von Claus und Seelemann[2]) beim Nitriren des Isochinolins ein im Benzolkern α-substituirtes Nitroisochinolin entstand, so wurde nach dieser Angabe verfahren und das bei 110° schmelzende Mononitroisochinolin dargestellt. Aus diesem wurde durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure die entsprechende Amidoverbindung gewonnen[3]), diese wiederum der Sandmeyer'schen Reaction unterworfen und dadurch das im Benzolkern substituirte Mono-(α-B)-Jodisochinolin vom Schmelzp. 97° gefunden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 204. Zur Kenntniss des Jodisochinolins.

[2]) Freiburger Dissertat.: Beiträge zur Kenntniss des Isochinolins, 1893, S. 41; ferner Claus u. Hoffmann, dies. Journ. [2] 47, 265.

[3]) Nach der Vorschrift von Claus u. Gutzeit, dies. Journ. [2] 52, 18 und C. Gutzeit, Freiburger Dissert.: Beiträge zur Kenntniss des Isochinolins, S. 10.

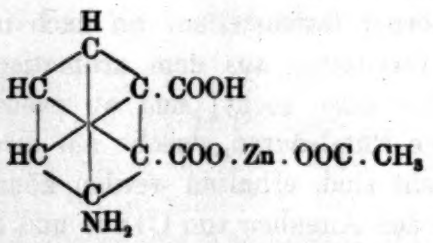
Dieses Mono-Jodisochinolin lieferte nun bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zwei Produkte.

Erstens nämlich schieden sich beim Erkalten der vom Braunstein abfiltrirten Lösung weisse Nadeln vom Schmelzp. 237°—238° ab, der gleiche Körper wurde auch erhalten beim Auskochen des rückständigen Braunsteins mit Alkohol.

Zweitens erhält man nach dem Ansäuern des wässrigen Filtrates und Ausschütteln mit Aether eine fast gleich grosse Menge eines andern Körpers, welcher, gereinigt und sublimirt, den Schmelzp. 153° aufwies.

Um diese beiden Körper mit synthetisch hergestellten Verbindungen zu identificiren, war es nothwendig, auf einem anderen Wege die beiden isomeren Jodphtalsäuren und deren Derivate zu erhalten.

Diese Operation wurde nun durchgeführt durch Reduction und Diazotirung der beiden isomeren Nitro-o-Phtalsäuren, resp. deren Ester. Zunächst wurde die α- (vicinale) Nitro-o-Phtalsäure nach der von Bernthsen[1]) angegebenen Methode in das Zinksalz



übergeführt, und dieses lässt sich vermittelst der Sandmeyer'schen Reaction glatt, wie später angegeben werden wird, in die α-Jod-o-Phtalsäure, resp. deren Anhydrid umwandeln. Es schieden sich beim Ausschütteln mit Aether aus dem Reactionsgemenge weisse Nadeln ab, welche sublimirt und nochmals über das Barytsalz gereinigt, genau den Schmelzp. 153° aufwiesen.

Dieser Körper repräsentirt offenbar das Anhydrid der α-Jod-o-Phtalsäure und lässt sich durch Schmelzen im Ammoniakgasstrom quantitativ in das Imid vom Schmelzp. 237° bis 238° überführen. Die reine Säure selbst ist erhältlich durch Auflösen des Anhydrides in Wasser und schmilzt bei 206°.

---

[1]) Ber. 19, 166.

Es haben sich dementsprechend die bei der Oxydation des nach der Sandmeyer'schen Reaction dargestellten Monojodisochinolins erhaltenen Produkte vom Schmelzp. 153° als das Anhydrid und vom Schmelzp. 237°—238° als das Imid der α-Jod-Phtalsäure erwiesen.

Selbstverständlich gelang es auch, den bei der Oxydation erhaltenen Körper vom Schmelzp. 153° in die Säure vom Schmelzp. 206° überzuführen.

Dieser Nachweis wurde nun noch auf einem zweiten Wege geführt und damit gleichzeitig eine weitere Darstellungsmethode der α-Jod-o-Phtalsäure gewonnen.

Es wurde zu diesem Behufe nach den Vorschriften von Miller und von v. Baeyer[1]) der neutrale flüssige α-Amido-o-Phtalsäure-Ester dargestellt; aus diesem wurde durch Diazotiren der bei 70° schmelzende und in prachtvollen Blättchen krystallisirende neutrale α-Jod-o-Phtalsäure-Ester erhalten. Erhitzt man diesen Ester mit alkoholischem, ganz concentrirtem Kali, so scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen das sehr beständige Kalisalz ab, welches, mit Salzsäure und Aether behandelt, wiederum die Säure vom Schmelzp. 206°, resp. beim Sublimiren das Anhydrid vom Schmelzp. 153°, beim Behandeln mit Ammoniakgas in der Hitze das Imid vom Schmelzp. 237°—238° liefert.

Zur weiteren Charakteristik dieser Säure wurden, wie im experimentellen Theil dargethan werden wird, noch einige Salze hergestellt.

Ferner zeigte sich diese Jodphtalsäure ebenso reactionsfähig zur Farbstoffbildung, wie die reine Phtalsäure in Verbindung mit Phenolen etc., und schliesslich bildet sie beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas den sauren Ester, der sich sofort in conc. Sodaflüssigkeit unter Aufschäumen löst.

Nachdem ich die α-Jodphtalsäure in dieser Weise genügend gekennzeichnet zu haben glaubte, hielt ich es für nothwendig, auch die geeigneten Verfahren zur Gewinnung der β-Jodphtalsäure festzustellen. Die unsymmetrische β-Jodphtalsäure wurde nun gewonnen:

---

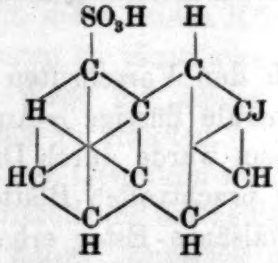
[1]) Ber. 10, 1079 u. 129; Ann. Chem. 208, 246.

erstens aus dem von v. Baeyer[1]) erhaltenen neutralen β-Nitrophtalsäure-Ester durch Reduction — ebenfalls nach der v. Baeyer'schen Methode — zum Amido-Ester (Schmelzp. 95°), Ueberführung desselben in den flüssigen neutralen β-Jodphtalsäure-Ester (Siedep. 310°) und Verseifung dieses letzteren.

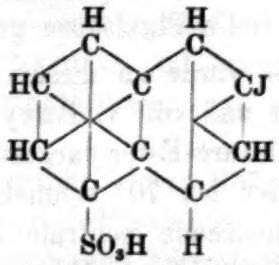
Die reine β-Jodphtalsäure schmilzt bei 182°, ihr Anhydrid bei 123°, ihr Imid bei 122°—124°.

Zweitens kann man die asymmetrische Säure erhalten durch Oxydation der Jodnaphtalinsulfosäuren:

(β) (α 3, resp. α 4)



, resp.



,

Das Gemenge dieser Sulfosäuren entsteht beim Diazotiren des β-Naphtylamins in jodwasserstoffsaurer Lösung[2]) und nachherigem Sulfoniren des β-Jodnaphtalins.[3]) Aus diesem Gemenge kann man durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ebenfalls die β-Jodphtalsäure gewinnen, ohne dass sich andere Nebenprodukte dabei bilden. Von der β-Jodphtalsäure sind ebenfalls eine Reihe von Salzen dargestellt, besonders das Kalisalz weist einen scharfen Unterschied auf von demjenigen der α-Säure, da es äusserst zerfliesslich ist, die Barytsalze unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Wasser, welche eine Trennung der α- und β-Jodphtalsäure ermöglicht: α-jodphtalsaurer Baryt ist leicht löslich in Wasser, β-jodphtalsaures Baryum schwer löslich. Ebenso unterscheidet sich, wie schon gesagt, der neutrale Ester von demjenigen der α-Säure, da es bisher nicht gelungen ist, denselben fest zu erhalten.

Schliesslich wird die β-Säure, mit alkoholischer Salzsäure behandelt, in kurzer Zeit in den neutralen, gegen Sodaflüssigkeit unempfindlichen Ester übergeführt.

Als Ergebniss der gesamten Untersuchungen verdient hier weiter noch hervorgehoben zu werden, dass das Isochinolin,

[1]) Ber. **10**, 1079 u. 129.
[2]) Jacobson, Ber. **14**, 804.
[3]) Vergl. Armstrong u. Wynne, Ch. News **60**, 58; 2/8.

im stickstoffhaltigen Kern jodirt, sein Jod bei der Oxydation in Form einer anorganischen Verbindung abspaltet, während das im Benzolkern in α-Stellung jodsubstituirte Isochinolin sein Jod an das Oxydationsprodukt in entsprechender Stellung gebunden, grösstentheils beibehält.

Specieller Theil.

Darstellung des α-Jodisochinolins aus α-Amidoisochinolin.

Das zu diesem Zwecke nothwendige Amidoisochinolin wurde durch Reduction des von Hoffmann und Seelemann dargestellten Nitroisochinolins mittelst Zinnchlorürs und Salzsäure erhalten nach der von Claus und Gutzeit wohlerprobten Methode.[1])

Die Diazotirung selbst wurde so durchgeführt, dass 2 Grm. Amidoisochinolin in einem Gemenge von 4 Grm. conc. Schwefelsäure und 4 Grm. Wasser gelöst und mit 6,7 Ccm. einer 15procent. Natriumnitritlösung versetzt wurden.

Die Diazolösung muss sofort in eine ganz conc. wässrige Lösung von 5 Grm. Jodkalium hineingetropft werden und das Gemenge dann 12 Stunden lang stehen bleiben. Hierauf wird stark alkalisch gemacht und mit überhitztem Wasserdampf destillirt.

Arbeitet man nach den hier gegebenen Vorschriften, so erhält man aus 25 Grm. Isochinolin 30 Grm. Nitroisochinolin, aus diesen 30 Grm. 12 Grm. Amidoverbindung und daraus 11—12 Grm. Mono-Jodisochinolin.

Jede Abänderung beim Diazotirungsverfahren, sei es, dass man die Jodkaliumlösung in die Diazolösung hineintropfe, oder mit einem Zusatz von frischgefälltem Kupferpulver zu arbeiten versuchte, bewirkte nur, dass die Ausbeute ganz schlecht oder sogar gleich Null wurde.

Das bei der Destillation gewonnene Mono-Jodisochinolin wurde durch Auflösen in wenig Alkohol und Fällen mit viel eiskaltem Wasser gereinigt. Es sublimirt bei 100° in glänzenden, weissen Nädelchen vom Schmelzp. 98°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform etc., schwer löslich in heissem Wasser.

Es dokumentirt sich in jeder Weise als eine immerhin

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 18.

noch starke, tertiäre Base, die mit Halogenalkylen charakteristische Additionsprodukte, mit Platinchlorid, Pikrinsäure, Chromsäure schöne Salze, resp. Doppelsalze bildet.

Jodbestimmung.

0,2430 Grm. Substanz gaben 0,2288 Grm. AgJ = 0,1209 Grm. J = 49,75 % J.

	Berechnet für C_9H_6JN:	Gefunden:
	49,8	49,75 %.

Jodmethylat.

Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen der Base mit der äquivalenten Menge Jodmethyl in ätherischer Lösung in zugeschlossenem Gefäss bei Zimmertemperatur. Es zeigt, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzp. 306° und ist krystallwasserfrei.

Bestimmung des addirten Jodes.

0,1880 Grm. Substanz gaben 0,1110 Grm. AgJ = 0,0599 Grm. J = 31,86 %.

	Berechnet für $C_9H_6J.N.CH_3J$:	Gefunden:
add. J	31,9	31,86 %.

Platindoppelsalz.

Dasselbe entsteht durch Versetzen einer salzsauern Lösung der Base mit Platinchlorid, ist krystallwasserfrei, unlöslich in Wasser, zersetzt sich bei 298°.

Platinbestimmung.

0,2582 Grm. Substanz gaben 0,0552 Grm. Pt = 21,3 % Pt.

	Berechnet für $(C_9H_6JNHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,11	21,3 %.

Pikrat.

Entsteht durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure.

Theilweise löslich in Wasser; die Substanz selbst ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 224°.

Stickstoffbestimmung.

0,1141 Grm. Substanz gaben bei
einem Volumen (v) = 11,4 Ccm.,
der Temperatur (t) = 13°,
dem Barometerstand (h) = 743 Mm.,
der Tension (w) = 11,1
folgenden Stickstoffgehalt:
N = 0,013152412 Grm. N = 11,5 %.

	Berechnet für $C_9H_6NC_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	11,5	11,5 %.

Bichromat.

Das Bichromat wird erhalten durch Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit chromsaurem Kali; es verliert beim Erhitzen bis auf 140° 1% Wasser und fängt von 150° an allmählich zu verkohlen.

Chrombestimmung.

0,2192 Grm. bei 120°—130° getrocknete Substanz gaben 0,0447 Grm. Cr_2O_3 = 0,03067 Grm. Cr_2 = 14,0 % Cr.

	Berechnet für $C_9H_6JN . H_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr	14,4	14,0 %.

Oxydation des α-Jodisochinolins mit Kaliumpermanganatlösung.

Bei der Oxydation wurde so verfahren, dass 5 Grm. Jodisochinolin in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und zu der neutralen Lösung des Sulfats 18,6 Grm. Kaliumpermanganat in 4procent. Lösung bei 60° allmählich hinzugetropft wurden.[1])

Die Dauer der Oxydation, während welcher das Reactionsgemenge genau mit Schwefelsäure neutral gehalten werden muss, währet 4 Stunden lang; dann wird das Ganze zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt, der rückständige Braunstein sofort mit heissem Alkohol mehrfach ausgezogen.

Sowohl beim Erkalten der wässrigen Lösung, wie nach dem Verdunsten der alkoholichen, scheiden sich weisse Nadeln ab, die den Schmelzp. 238° zeigten, nachdem sie durch Sublimation gereinigt waren. Aller Wahrscheinlichkeit nach musste die Verbindung Kraft ihrer Unlöslichkeit in Wasser ein Imid sein und dieselbe erwies sich auch thatsächlich als das Imid der α-Jodphtalsäure, was nicht nur durch die Stickstoffbestimmung, sondern auch durch Uebereinstimmung mit dem weiter unten beschriebenen synthetisch dargestellten Imid der α-Jodphtalsäure bewiesen wird.

Stickstoffbestimmung.

0,1092 Grm. Substanz gaben bei:
einem Volumen (*v*) 4,6 Ccm.,
der Temperatur (*t*) 13°,
dem Barometerstand (*h*) 748 Mm.,
der Tension (*w*) 11,1

[1]) Aehulich wie bei der Oxydation des Phenylakridins: Claus u. Nicolaysen, Ber. 18, 2706.

$$N = \frac{v(h-w)}{760(1+0{,}00367 \cdot t)}$$ 0,0012562Grm. = 0,005338850Grm. = 4,89%.

	Berechnet für $C_8H_5J \cdot C_2O_2NH$:	Gefunden:
N	5,1	4,89 %.

Das wässrige Filtrat des Oxydationsgemenges wurde alsdann mit Aether überschichtet und mit Schwefelsäure stark sauer gemacht. Nach Verdunsten des Aethers schieden sich aus demselben warzenförmige Krystalle ab, die behufs Reinigung sofort der Sublimation unterworfen wurden. Das Sublimat erwies sich als reines α-Jodphtalsäureanhydrid, das leicht mit der später beschriebenen, synthetischen Verbindung identificirt werden kann.

Bei genauer Innehaltung der oben gegebenen Oxydationsvorschriften kann man aus 5 Grm. Jodisochinolin 0,8 Grm. Säureimid, 0,5 Grm. Säureanhydrid erhalten.

Aus den bisherigen Untersuchungen ergiebt sich zunächst, dass bei Substitution eines α-(B)ständigen Wasserstoffatoms im Benzolkern des Isochinolins dieser selbst bei der Oxydation fast vollständig geschützt bleiben kann und Jod dann nicht in Freiheit gesetzt wird.

Bei dem durch Jod und Jodsäure dargestellten Jodisochinolin dagegen geschieht das letztere, das Jod vermag den stickstoffhaltigen Kern selbst nicht zu schützen und geht mit dem Zerfall desselben aus der organischen Verbindung heraus.

Um nun den Stellungsnachweis für das Jodatom möglichst exact zu führen, schritt ich zunächst zur Reduction und Diazotirung der beiden isomeren Mononitro-o-Phtalsäuren, um schliesslich zu den beiden isomeren Monojod-o-Phtalsäuren zu gelangen.

Zunächst wurden nach der Miller'schen Vorschrift[1]) 450 Grm. Phtalsäureanhydrid nitrirt und die entstandenen Nitro-o-Phtalsäuren über die Ester getrennt. Die Ausbeute war eine nahezu quantitative, da 230 Grm. α-Nitrophtalsäureester (Schmelzp. 50°, resp. 110°) und 365 Grm. β-Nitrophtalsäureester, Schmelzp. 34°, erhalten wurden.

Bemerkt sei hier noch, dass der α-Nitrophtalsäureester aus Wasser mit $2^1/_2$ Mol. H_2O krystallisirt und in diesem Krystallwasser genau bei 50° schmilzt; durch Behandeln mit

[1]) Ann. Chem. 208, 240.

Alkohol geht die Verbindung in die ursprünglich angegebene, vom Schmelzp. 110°, über.

Diese Umwandlung lässt sich beliebig oft wiederholen.

Krystallwasserbestimmung des sauern Esters der α-Nitrophtalsäure.

0,1580 Grm. Substanz verloren 0,0260 Grm. H_2O = 16,4 % H_2O.

Berechnet für $C_6H_3J\begin{matrix}COOH\\COOC_2H_5\end{matrix} + 2^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	16,0	16,4 %.

Reduction der α-Nitrophtalsäure, Ueberführung in das Bernthsen'sche Zinksalz und Darstellung der α-Jod-o-Phtalsäure.

Die aus dem sauren Ester gewonnene α-Nitrophtalsäure wurde nunmehr nach der von Bernthsen angegebenen Methode[1]) in jenes eigenartige Zinksalz übergeführt, das sich besonders dadurch auszeichnet, dass es sich direct diazotiren lässt.

Bernthsen erhielt seiner Zeit die α-Oxyphtalsäure, und nicht minder glatt lässt sich in diesem Falle die Amidogruppe durch Jod ersetzen.

Der Versuch wurde in der Weise modificirt, dass in die schwefelsaure Diazolösung eine berechnete Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,5) eingetragen, und das Reactionsgemenge nach dem Vorübergehen der überaus heftigen Stickstoffentwicklung eine halbe Stunde lang schwach auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Die entstandene Säure wird nunmehr behufs Reinigung von vorhandenem Jod mit ziemlich concentrirter schwefliger Säure geschüttelt und das gesammte Reactionsgemenge wiederholt mit Aether ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wurde sublimirt, zeigte den Schmelzp. 156°, über das Barytsalz gereinigt und sublimirt, den Schmelzp. 153°.

Das Produkt erwies sich also als identisch mit dem bei der Oxydation des Jodisochinolins aus Aether erhaltenen Säureanhydrid.

---

[1]) Ber. 19, 166.

Jodbestimmung.

0,1895 Grm. Subst. gaben 0,1615 Grm. AgJ = 0,08727 Grm. J = 46% J.

	Berechnet für das Anhydrid:	Gefunden:
J	46,3	46,0 %.

Weiterhin wurde durch Schmelzen des Anhydrids im Ammoniakgasstrom genau der nämliche Körper erhalten, welcher bei genannter Oxydation aus dem wässrigen, resp. alkoholischen Extract gewonnen worden war, nämlich das α-Jod-o-Phtalimid vom Schmelzp. 238°.

Schliesslich lieferte das bei der Diazotirung gewonnene Säureanhydrid beim Krystallisiren aus heissem Wasser die freie Säure vom Schmelzp. 206°, welche mit 3 Mol. Wasser krystallisirt.

Krystallwasserbestimmung der α-Jodphtalsäure.

0,1855 Grm. gaben 0,0290 Grm. Wasser-Verlust (bei 125°—130°) = 15,6% H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3J(COOH)_2 + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	15,6	15,6 %.

Diazotirung des von v. Baeyer und Miller erhaltenen neutralen α-Amido-o-Phtalsäureesters.

Beim Nitriren der o-Phtalsäure wurde, wie schon angegeben, ungefähr zur Hälfte der saure α-Nitro-o-Phtalsäureester gewonnen.

Dieser wurde in Ammoniak gelöst, in das Silbersalz übergeführt und mit Jodäthyl in den neutralen Ester verwandelt. Dieser wurde nach genannter Vorschrift mit alkoholicher Salzsäure und Zinkstaub in den flüssigen α-Amidophtalsäurediäthylester übergeführt.[1]) Diese Amidoverbindung lässt sich mit guter Ausbeute diazotiren und hierbei wurde aus jodwasserstoffsaurer Lösung der in prachtvollen Blättchen krystallisirende α-Jod-o-Phtalsäurediäthylester gewonnen. Schmelzp. 70°.

Jodbestimmung.

0,2440 Grm. Substanz gaben 0,1650 Grm. AgJ = 0,0891 Grm. J = 36,5 % J.

	Berechnet:	Gefunden:
J	36,4	36,5 %.

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[1]) Vergl. Ber. 10, 129 u. 1079; Ann. Chem. 208, 246.

Um von diesem Ester zur Säure zu gelangen, löste ich denselben in wenig Alkohol auf und erhitzte zum Sieden. Auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von concentrirter, wässriger Aetzkalilösung scheidet sich das Kalisalz alsbald in perlmutterglänzenden, beständigen Krystallen ab. Nunmehr wird das Salz mit concentrirter, wässriger Salzsäure geschüttelt und die Säure mit Aether aufgenommen. Sie zeigte wiederum den Schmelzp. 206°, das Anhydrid den von 153° und das Imid denjenigen von 238°.

Irgend welche Zweifel über die Identität dieser Verbindungen sowohl mit den aus dem Oxydationsgemenge des Jodisochinolins gewonnenen, als auch mit dem aus dem Bernthsen'schen Zinksalz dargestellten sind also ausgeschlossen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass eine alkoholische Lösung dieser Säure mit Salzsäure behandelt, den sauren, in Soda unter Aufbrausen löslichen Monoäthylester liefert, sich also in diesem Falle ganz dem Verhalten der α-Nitrophtalsäure anschliesst.

Zur Charakteristik der Säure seien hier noch kurz die folgenden Salze angegeben.

Kaliumsalz, $C_6H_3J(COOK)_2 + 3H_2O$.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und sehr beständig an der Luft.

Wasserbestimmung.

0,2190 Grm. Substanz gaben 0,0275 Grm. H_2O = 12,5 % H_2O.

Es werden berechnet auf $C_6H_3J(COOK)_2 + 3$ Mol. H_2O: 12,8% H_2O.

Kaliumbestimmung.

0,1941 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,0923 Grm. K_2SO_4 = 0,04137 Grm. Kalium = 21,3 % K.

Berechnet:	Gefunden:
21,2	21,3 %.

Das

Baryumsalz

wurde erhalten durch Versetzen des in kochendem Wasser gelösten α-Jodphtalsäureanhydrids mit der genau berechneten Menge kohlensauren Baryts. Nach dem Abfiltriren von geringen Mengen eines schwer löslichen Salzes — anscheinend Spuren von jodbenzoësaurem Baryt — schied sich das α-jodphtalsaure Baryum erst nach längerem Eindampfen ab, es ist

also ziemlich leicht löslich in Wasser (Unterschied von β-jodphtalsaurem Baryum).

Baryumbestimmung.

0,0920 Grm. getrocknete Subst. gaben 0,0299 Grm. Ba = 32,5 % Ba.

	Berechnet für $C_6H_3J(COO)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	32,08	32,5 %.

Silbersalz.

Eine ganz eigenartige Verbindung ist das aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz. Dasselbe fängt bei 235° an sich zu bräunen und bläht sich bei 260° unter explosionsartigen Erscheinungen in ähnlicher Weise auf, wie das Quecksilberrhodanid. Eine genaue analytische Silberbestimmung war deshalb nicht durchführbar.

Das Kupfersalz

wird erhalten aus dem Ammoniaksalz der α-Jodphtalsäure mit einer berechneten Menge Kupfersulfatlösung.

Es krystallisirt mit $2^1/_2$ Mol. Wasser.

Wasserbestimmung.

0,4180 Grm. Subst. verloren bei 140° 0,0490 Grm. H_2O = 11,7 % H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3J(COO)_2Cu + 2^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	11,3	11,7 %.

Kupferbestimmung.

0,1250 Grm. Subst. gaben nach dem Trocknen 0,02750 Grm. CuO = 0,0219 Grm. Cu = 17,5 % Cu.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	17,8	17,5 %.

Darstellungsmethoden der unsymmetrischen (β)-Jod-o-Phtalsäure.

Der bei der Nitrirung der o-Phtalsäure in guter Ausbeute gewonnene neutrale Ester wurde nach der Methode von v. Baeyer in den Amidoester vom Schmelzp. 95° übergeführt. Aus diesem Amidoester wurde durch Diazotiren in jodwasserstoffsaurer Lösung ein braunes, zu weiteren Versuchen nicht sehr einladendes Oel gewonnen, das trotz aller Bemühungen nicht fest erhalten werden konnte. Die Verbindung siedet bei ca. 310°, anscheinend unter partieller Zersetzung. Sie stellt aber jedenfalls den neutralen, vielleicht noch etwas unreinen

Ester der β-Jodphtalsäure dar; denn, wenn man die Verbindung mit alkoholischem Kali verseift, so gelangt man direct zur β-Jodphtalsäure, die den Schmelzp. 182° hat, und mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser krystallisirt.

Wasserbestimmung.

0,2080 Grm. Substanz verloren bei 125°—130° 0,018 Grm. H_2O = 8,6 % H_2O. Auf $C_6H_3J(COOH)_2 + 1^1/_2 H_2O$ werden berechnet 8,4 % H_2O

Erhitzt man diese Substanz im Ammoniakgasstrom, so bekommt man das Imid vom Schmelzp. 222°—224°.

Stickstoffbestimmung.

0,2062 Grm. Substanz gaben bei
einem Volumen (v) = 9,0 Ccm.,
einer Temperatur (t) = 7°,
einem Barometerstand (h) = 740 Mm.,
einer Tension (w) 7,5
folgenden Stickstoffgehalt:
N = 0,010614890 Grm. = 5,1 % N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	5,1	5,1 %.

Sublimirt man die gereinigte Säure, so erhält man das bei 123° schmelzende, in feinen, weissen Nädelchen sich abscheidende Anhydrid.

Jodbestimmung.

0,2178 Grm. Substanz gaben 0,1860 Grm. AgJ = 0,1005 Grm. J = 46,1 % J.

	Berechnet:	Gefunden:
J	46,3	46,1 %.

Eine zweite Methode, die β-Jodphtalsäure zu gewinnen, schien sich mir zu bieten, wenn man derartig substituirte Naphtaline der Oxydation unterwirft, welche in dem einen Ring Jod, in dem anderen eine die Abspaltung des jodfreien Ringes befördernde Gruppe, z. B. die Sulfongruppe, enthielten.

Um zu derartigen Körpern zu gelangen, wurde zunächst das β-Jodnaphtalin nach der Methode von Jacobson[1]) aus β-Naphtylamin über die Diazoverbindung dargestellt, Schmelzpunkt 54°. Behandelt man[2]) dieses β-Jodnaphtalin mit 25 procent. anhydridhaltiger Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man ein Gemenge der β-Jod-α_3-Sulfonsäure und β-Jod-α_4-Sulfonsäure.

[1]) Ber. 14, 804.
[2]) Centr. 1889, 2, 414.

Das Gemenge dieser Sulfonsäuren wurde nach vorausgegangener Neutralisation mit Baryt in Form der beiden entsprechenden Baryumsalze direct zur Oxydation verwandt, und zwar wurden 4 Grm. dieser Barytsalze mit einer Lösung von 9,5 Grm. Kaliumpermanganat und 200 Grm. Wasser einen Tag lang einer Temperatur von 60° ausgesetzt.

Nach beendeter Oxydation, während welcher das Oxydationsgemenge beständig mit Schwefelsäure neutral gehalten werden muss, wurde das entstandene Produkt in Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des Aethers sublimirt, und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Es zeigte den Schmelzpunkt der β-Jodphtalsäure 183° und schmolz nach dem Erkalten bei 122°—123°, das dargestellte Imid bei 222°—224°.

Dass also hierbei die β-Jodphtalsäure entsteht, durfte keinem Zweifel unterliegen, auch ist die Ausbeute keine schlechte zu nennen, da ungefähr 1 Grm. reiner Säure erhalten wurde.

Unterwirft man die so erhaltene β-Jod-o-Phtalsäure in alkoholischer Lösung der Veresterung — durch Einleiten von Salzsäuregas —, so erhält man den öltörmigen neutralen α-Jod-o-Phtalsäureäthylester, welcher unempfindlich ist gegen Sodalösung.

Mit Phenol und phenolartigen Körpern, wie z. B. Resorcin etc., bildet das β-Jodphtalsäureanhydrid ebenfalls schöne und gut charakterisirte Farbstoffe.

Zur weiteren Kennzeichnung der Säure wurden noch einige Salze dargestellt.

Das neutrale Kupfersalz

wird erhalten durch Auflösen der Säure in verdünntem Ammoniak und Versetzen der durch Kochen vom überschüssigen Ammoniak befreiten Lösung mit der berechneten Menge Kupfersulfats in wässriger Lösung. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Es ist unbeständig gegenüber Säuren und Alkalien. Es krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

Wasserbestimmung.

0,2290 Grm. Substanz verloren bei 135° 0,03 Grm. Wasser = 13% H_2O.
Es werden berechnet für $C_6H_3J(COO)_2Cu + 3H_2O$: 13,2% H_2O.

Kupferbestimmung.

0,1990 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,0440 Grm. CuO = 0,03508 Grm. Cu = 17,6 % Cu.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	17,8	17,6 %.

Das Silbersalz

wurde ebenfalls über das Ammoniumsalz dargestellt durch Versetzen desselben mit der berechneten Menge Silbernitratlösung. Eine genaue analytische Silberbestimmung war hier, ebenso wie bei dem α-jodphtalsauren Silber nicht durchführbar, da das Salz oberhalb 250° explosionsartig aufquillt.

Kaliumsalz.

Dasselbe ist ein äusserst zerfliesslicher Körper, der im Gegensatz zu dem schön krystallisirenden Kalisalz der α-Jodphtalsäure in festem Zustande nicht bewahrt werden kann.

Das Baryumsalz

wird erhalten aus einer wässrigen Lösung der β-Säure durch Neutralisiren mit Aetzbaryt; seine Zusammensetzung ist

$$C_6H_3J(COO)_2Ba \,.\, BaO$$

(schwer löslich in Wasser).

Baryumbestimmung.

0,2130 Grm. Subst. gaben 0,1725 Grm. $BaSO_4$ = 0,1014 Ba = 74,6 % Ba.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	47,24	47,60 %.

Fassen wir zum Schluss das Verhalten der beiden Säuren zusammen, so lässt sich feststellen, dass dieselben in ihrem äusseren Verhalten, abgesehen vom Schmelzpunkt und Krystallwassergehalt, einander ziemlich ähnlich sind, dass jedoch die Salze zunächst erhebliche Unterschiede aufweisen, die es ermöglichen, z. B. über das Barytsalz, die beiden Säuren zu trennen.

Das α-jodphtalsaure Baryum ist leicht löslich in Wasser, die β-Verbindung schwer löslich. Beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure bildet die α-Verbindung den sauren, in Sodalösung leicht löslichen Monoäthylester, dagegen die β-Verbindung den gegen Sodasolution unempfindlichen neutralen Diäthylester, ein Verhalten, das demjenigen der beiden analogen Nitroverbindungen durchaus entspricht.

Freiburg i. Br., März 1896.

CLXVI. Zur Kenntniss des ana-Nitro- und des o-Nitro-, des ana-Amido- und des o-Amido-Chinolins;

von

A. Claus und E. Setzer.[1])

Wie zuerst von Claus und Kramer[2]) gezeigt ist, entstehen beim Nitriren des Chinolins, wenn der Nitrirungsprocess nicht so weit getrieben wird, dass nur die kürzlich definirten Dinitroderivate[3]) gebildet werden, als mononitrirte Produkte stets das o-Nitrochinolin und das ana-Nitrochinolin neben einander. — Aus der ausgedehnten Reihe von Versuchen, die Setzer bezüglich der ausgiebigsten Methode zur Gewinnung der beiden letzteren Verbindungen angestellt hat, sei nur hervorgehoben, dass es gelingt, gegen 80% der theoretischen Ausbeute, d. h. aus 100 Grm. Chinolin etwa je 55 Grm. der ortho- und der ana-Nitroverbindung zu erhalten, wenn man 100 Grm. Chinolin unter guter Abkühlung mit 50 Grm. Schwefelsäurehydrat zusammenreibt und das entstandene Sulfat nach dem Zerkleinern des erkalteten Krystallkuchens in ein auf -20^{0} abgekühltes Gemisch aus 150^{0} Grm. rauchender Salpetersäure (1,52) und 300 Grm., 40% Anhydrid haltiger Schwefelsäure einträgt. Nach 24stündigem Stehen ist die Nitrirung beendet und man trennt die beiden Mononitroderivate auf die schon früher beschriebene Weise mittelst der verschiedenen Löslichkeit ihrer salpetersauren Salze, von denen das des ana-Nitrochinolins in Salpetersäure fast unlöslich ist. Dieses fällt daher, wenn man der in die 4—5fache Volummenge kalten Wassers eingegossenen salpeterschwefelsauren Reactionsmasse soviel Alkali zusetzt, dass die Schwefelsäure davon gebunden wird, nahezu quantitativ in Form eines krystallinischen Niederschlages aus, während das Nitrat der o-Nitroverbindung vollständig in der Salpetersäurelösung gelöst bleibt.

Was zunächst die beiden Nitrochinoline selbst anbetrifft, so ist bekanntlich, wie wir früher nachgewiesen haben, die

---

[1]) Eugen Setzer, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1895.

[2]) Ber. 15, 561.

[3]) Dies. Journ. [2] 53, 198 ff.

ortho-Nitroverbindung dadurch charakterisirt, dass sie nicht im Stande ist, sich mit Halogenalkylen additionell zu verbinden, während die ana-Nitroverbindung diese Reaction mit Leichtigkeit leistet. — So entsteht z. B. das bisher noch nicht beschriebene

ana-Nitrochinolin-Jodmethylat:

$$\text{ana-}NO_2\text{-}C_9H_6N\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix},$$

am besten und in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen des molekularen Gemisches der beiden Componenten in geschlossenen Gefäss auf 80°—85°. — In der üblichen Weise durch Ausziehen der Reactionsmasse mit Aether und Umkrystallisiren des dabei ungelöst Gebliebenen aus Alkohol oder aus Wasser gereinigt, bildet das Jodmethylat namentlich beim langsamen Krystallisiren der wässrigen Lösung prachtvoll ausgebildete, grosse, dunkelrothe Prismen von scheinbar hexagonalem Habitus, während aus der alkoholischen Lösung, besonders nach Ueberschichten derselben mit Aether mehr kleine, aber feuriger glänzende tiefdunkelrothe, nadelförmige Krystalle erhalten werden. Beide Formen schmelzen unter Bräunung und Zersetzung bei 215°. — Die Jodbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2 . CH_3J$:	Gefunden:
J	40,18	39,69 %.

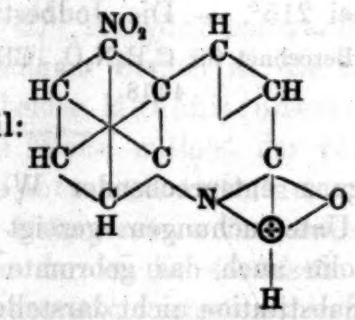
In ganz entsprechender Weise lässt sich, wie unsere neueren Untersuchungen gezeigt haben, von dem ortho-Nitrochinolin auch das gebromte Produkt auf dem Weg der directen Substitution nicht darstellen und ebenso wenig gelingt es, diese Nitroverbindung in ihr Carbostyrilderivat überzuführen, während sich für das ana-Nitrochinolin beide Reactionsvorgänge unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen in durchaus normaler Weise vollziehen.

Wie das für das p-Nitrochinolin bereits früher erwähnt ist, wirkt Brom in Chloroform- oder Eisessiglösung auch auf diese beiden Nitrochinoline gar nicht substituirend ein, und erst die Anwendung der Claus-Collischon'schen Bromirungsmethode führt auch hier zur Umsetzung. Soweit aber hierbei, d. h. beim Erhitzen seines Hydrobromatdibromids

auf 180°, die ortho-Nitroverbindung eine Veränderung erleidet, ist dieselbe mit der Eliminirung der o-ständigen Nitrogruppe verbunden und so entsteht ein Gemisch von verschiedenen gebromten Produkten, unter denen sich jedoch keine Spur, weder von dem ursprünglich zu erwartenden β-Brom-o-Nitrochinolin, noch überhaupt von irgend einem Bromnitrochinolin auffinden liess. Demgegenüber verläuft für das Hydrobromatdibromid des ana-Nitrochinolins die Umsetzung beim Erhitzen auf 180°—200° ganz in normaler Weise, insofern neben geringen Mengen von einerseits unbromirt gebliebenem und von andererseits höher bromirtem Nitrochinolin als wesentliches Hauptprodrukt aus der Reaction das erwartete β-Brom-ana-nitrochinolin hervorgeht. Dieses erwies sich in allen seinen Eigenschaften unverkennbar identisch mit dem früher von Claus und Decker[1]) durch Nitriren des β-Bromchinolins dargestellten, bei 136° schmelzenden Präparat, und damit ist denn auch für diese Verbindung ihre Constitution, von ihren beiden Substituenten aus, durch directe Synthese zweifellos festgestellt.

---

ana-Nitrocarbostyril:



Zur Darstellung dieser Verbindung empfiehlt sich die folgende, der von Klavehn[2]) für die Carbostyrilirung des β-Bromchinolins gegebenen nachgebildete Vorschrift. Auf 25 Grm. Nitrochinolin werden 500 Grm. 22procent. Chlorkalk in 5 Lit. Wasser während 5 Stunden digerirt und dann heiss filtrirt; zugleich wird eine kochendheisse Lösung von 250 Grm. Borsäure in 4 Lit. Wasser bereit gehalten und andererseits die

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 314.
[2]) Paul Klavehn, Inaug.-Dissertat., Freiburg i. B. 1892.

Auflösung der 25 Grm. ana-Nitrochinolin in der genügenden Menge conc. Schwefelsäure unter Umrühren in 12 Lit. mit Eisstücken gekühltes Wasser eingetragen. Zu dieser wasserklaren sauren Lösung setzt man nun bis nicht ganz zur neutralen Lösung Natronlauge, wodurch das ana-Nitrochinolin in fein vertheiltem Zustand ausgeschieden wird, und darauf kommt es nun zum guten Gelingen des Processes wesentlich an, dass diese Ausscheidung so fein gelungen ist, dass durch den Zusatz der heissen Borsäurelösung die ganze Nitrochinolinausscheidung wieder ganz klar gelöst wird. Trägt man in diese Flüssigkeit unter Umrühren die Chlorkalklösung ein, so beginnt sogleich die Abscheidung des intermediären chlorhaltigen Produktes, das seiner Zusammensetzung nach als Additionsprodukt des Chinolins mit 1 Mol. Unterchlorigsäurehydrat erscheint. Diese Abscheidung ist erst nach 24 Stunden beendigt, und die Reaction ist überhaupt nur dann eine vollständige, die ganze Menge des angewandten Nitrochinolins umfassende, wenn dieses in der Reactionsflüssigkeit vollkommen gelöst war. — Die abfiltrirte Unterchlorigsäure-Verbindung wird mit Natronlauge von der Concentration 1:10 gekocht, wodurch sie unter Abspaltung von Salzsäure zerlegt wird, und aus der heiss filtrirten, stark alkalischen Lösung krystallisirt beim Erkalten das Nitrocarbostyril-Natrium in schönen orangerothen Blättchen aus. Zur Gewinnung des freien Carbostyrils selbst lässt man jedoch die Natronsalzlösung nicht erst erkalten und auskrystallisiren, sondern übersättigt sie direkt noch heiss mit concentrirter Salzsäure bis zur sauren Reaction; dann scheidet sich beim Erkalten das ana-Nitrocarbostyril in dicken, aus kleinen hellgelben Kryställchen bestehenden Massen ab, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Das ana-Nitrocarbostyril ist sowohl in kaltem Wasser, wie in kaltem Alkohol nur sehr wenig löslich; von kochendem Alkohol wird es dagegen in reichlicher Menge aufgenommen und krystallisirt aus dieser Lösung in goldgelben, prachtvoll glänzenden Nädelchen und Blättchen, welche constant bei 304° schmelzen; auch aus kochendem Wasser lässt es sich umkrystallisiren, liefert aber aus diesem Lösungsmittel nur kleinere Krystallnädelchen, die nach dem Trocknen ein hellgelberes und

weniger glänzendes Präparat bilden, aber den gleichen Schmelzpunkt 304° zeigen. — Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_6N_2O_3$:	Gefunden:
C	56,8	56,6 %
H	3,2	3,5 „
N	14,7	14,3 „.

Mit diesem ana-Nitrocarbostyril ist offenbar identisch das von Claus und Pollitz[1]) dargestellte Nitrocarbostyril, für welches sie den Schmelzpunkt 302° angeben, und das sie aus dem einen, bei 111° schmelzenden Nitroderivat des α-Bromchinolins durch Umsetzung mit kochenden Säuren erhalten haben. Ausserdem finden sich in unserer Literatur nicht weniger als noch fünf weitere Nitrocarbostyrile[2]) aufgeführt, die ihrem Schmelzpunkt nach von der ana-Verbindung verschieden erscheinen; ich werde demnächst bei Besprechung der aus dem p-Nitrochinolin und aus dem m-Nitrochinolin dargestellten Carbostyrile auf diese Verbindungen des Näheren zurückkommen.

Aus o-Nitrochinolin mittelst der Chlorkalkreaction das o-Nitrocarbostyril in analoger Weise zu erhalten, muss nach unseren Versuchen unmöglich erscheinen und damit finden die früheren Beobachtungen von Einhorn und Lauch[3]), sowie von Welter[4]) ihre Bestätigung, welche für das o-Chlor- und o-Methyl-, resp. für das o-Brom-Chinolin die gleiche Unfähigkeit, auf dem Weg der Chlorkalkoxydation die entsprechenden Carbostyrile zu bilden, nachgewiesen haben. — Dazu ist zu bemerken, dass, wenn hiernach allen in Orthostellung substituirten Chinolinabkömmlingen die Fähigkeit zur Carbostyrilreaction abzugehen scheint, gleichgiltig, ob der Substituent Chlor, oder Brom, oder ein Alkyl oder die Nitrogruppe etc. ist, das Gleiche für die beiden anderen Reactionen, welche — wie hervorgehoben — bei dem o-Nitrochinolin versagen, nicht so allgemein zutrifft. Denn bei o-Chlor-, wie bei o-Brom-Chinolin

---

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 44 ff.

[2]) Ausser der citirten Arbeit von Claus u. Pollitz siehe Friedländer u. Lazarus, Ann. Chem. 229, 243 ff.

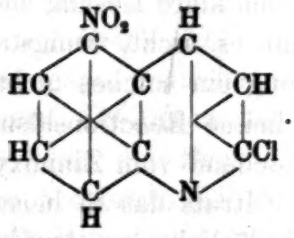
[3]) Ann. Chem. 243, 361.

[4]) Dies. Journ. [2] 43, 504.

tritt sowohl die Addition von Jodmethyl, wie auch die Bromirung in β-Stellung unter dem Einfluss des Claus-Collischonn'schen Verfahrens durchaus normal ein, während das o-Methylchinolin zwar auch die Jodmethyladdition in regelrechter Weise leistet, dagegen der Bromirung in β-Stellung nicht fähig ist, vielmehr, wie ich kürzlich mit Volger[1]) gefunden habe, bei Forcirung der Einwirkung von Brom in höherer Temperatur die Substitution für Wasserstoff in dem o-ständigen Methylrest erleidet. — Dass bei dieser letzteren Reaction aber in der That die Orthoständigkeit der Methylgruppe das Massgebende ist, geht unzweideutig daraus hervor, dass bei anderer Stellung der Methylgruppe der gleiche Vorgang nicht zu erreichen ist, dass z. B. das α-Methylchinolin (Chinaldin) ganz regulär das β-Bromderivat liefert, während nach den Untersuchungen von mir und O. Fischer[1]) in das p-Methylchinolin durch directe Substitution Brom überhaupt nicht eingeführt werden kann. Doch diese Angaben nur beiläufig, da die ziemlich weit ausgedehnten Untersuchungen über die Beeinflussung der Chinolinreactionen durch an verschiedenen Stellen befindliche Alkylreste zum Theil noch nicht zu definitiven Ergebnissen gelangt sind.

---

ana-Nitro-α-chlorchinolin:



Man erhitzt ein in einer Reibschale gut gemischtes Gemenge aus 5 Theilen Nitrocarbostyril und 25 Theilen Phosphorpentachlorid in einem Kolben mit Rückflusskühler im Oelbad auf 200° (Thermometer im Oel), erhält die Temperatur eine halbe Stunde lang und giesst nach dem Erkalten das Reactionsgemisch in gut abgekühlten Alkohol, oder in ein Gemisch von Wasser und Aether. — Die Trennung des in guter Ausbeute entstehenden Nitrochlorchinolins von unverändertem, resp. regenerirtem Carbostyril gelingt leicht mittelst

---

[1]) Im Druck befindliche Dissertationen, von deren Inhalt demnächst die Referate erfolgen werden. — Vergl. auch dies. Journ. [2] 52, 535.

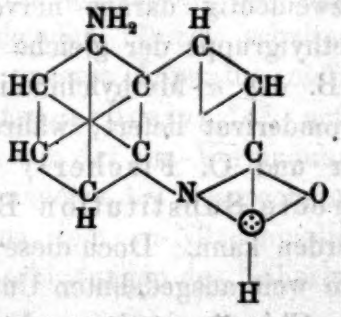
Aether, in dem das erstere leicht löslich, das letztere so gut wie unlöslich ist. Man erhält aus der ätherischen Lösung das ana-Nitro-α-chlorchinolin in meist gelbgrünlich gefärbten Krystallnädelchen, deren Schmelzpunkt bei 130° liegt. Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_9H_5ClN_2O_2$:	Gefunden:
Cl	17,03	16,88 %.

Weitere Untersuchungen mit diesem Chlornitrochinolin, wie mit dem entsprechenden Bromderivat sind noch nicht abgeschlossen.

---

ana-Amidocarbostyril:



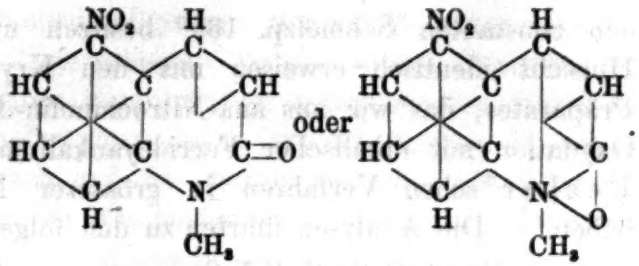
Die Reduction der Nitroverbindung mittelst Zinnchlorür vollzieht sich am besten in kochender Lösung von überschüssiger concentrirter Salzsäure. Man kocht so lange, bis vollkommen klare Lösung entstanden. Ein Zinndoppelsalz entsteht, scheint es, nicht, wenigstens krystallisirt auch aus der erkalteten Lösung ein solches nicht aus. Am einfachsten übersättigt man die heisse Reactionslösung direct mit Ammoniak und filtrirt sie kochend vom Zinnoxyd ab, dann krystallisirt beim Erkalten des Filtrats das in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig lösliche ana-Amidocarbostyril in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln aus, die aber beim Trocknen immer wieder einen gelblichgrünen Teint annehmen, jedoch so, dass sie sich in kochendem Wasser wieder zu farbloser Lösung auflösen und aus dieser zunächst wieder farblos ausscheiden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 250°. — Die Analyse ergab folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$:	Gefunden:
C	67,5	67,34 %
H	5,0	5,02 „
N	17,5	17,41 „.

Auch die weitere Untersuchung dieses Amidocarbostyrils, sowie seiner Isomeren, die in mancher Hinsicht interessante Resultate verspricht, wird fortgesetzt.

---

ana-Nitro-methyl-chinolon:



Diese Verbindung bildet sich aus dem ana-Nitro-methylen-chinolinium, d. h. aus der ätherlöslichen Base, welche bei der Zerlegung der Methylatsalze des ana-Nitrochinolins durch Alkali entsteht, durch Oxydation an der Luft sowohl, wie auch mittelst alkalischer Ferridcyankaliumlösung. Auf die letztere Weise ist sie zuerst dargestellt worden von Decker[1]), und es schien uns von Wichtigkeit, sie auch aus dem oben beschriebenen Nitrocarbostyril durch directe Methylirung zu gewinnen und die beiden Präparate zu identificiren. — In der That geht die Aetherificirung des Carbostyrils in der erwarteten Weise vor sich; sie gelingt am besten, wenn man das Nitrocarbostyril mit einer nicht ganz dem molekularen Verhältniss entsprechenden Menge Natronhydrat, — so dass jedenfalls keine Spur Alkali im Ueberschuss vorhanden ist —, mit der berechneten Menge Jodmethyl und nicht zu wenig Benzol[2]) im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 200°—250° erhitzt. Die entstandene Methylverbindung ist dann nach beendigter Reaction im Benzol gelöst. Nach dem Abfiltriren von dem auskrystallisirten Jodnatrium dampft man die Benzollösung zur Trockne, nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf und lässt nach dem Entfärben der alkoholischen Lösung mit Thierkohle krystallisiren. — Dabei scheidet sich etwa unverändert gebliebenes Nitrocarbostyril bald als schwer lösliche Verbindung zuerst ab, und aus dem Rückstand der eingedampften Mutterlauge erhält man durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol die gewünschte Methylverbindung in Gestalt der gelben, glänzenden, kurzen Nadeln und Säulchen, welche

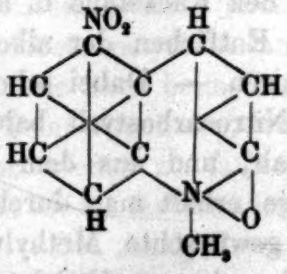
[1]) Dies. Journ. [2] 45, 173 ff.

[2]) Statt in Benzol- lässt sich die Reaction auch in Methylalkohol-Lösung in gleicher Weise ausführen, doch ist nach unseren Erfahrungen dazu die Anwendung einer grossen Menge Alkohol durchaus nöthig und in diesem Fall jeder Ueberschuss von Alkali erst recht zu vermeiden.

den constanten Schmelzp. 165° besitzen und sich in jeder Hinsicht identisch erweisen mit den Krystallen desjenigen Präparates, das wir aus ana-Nitrochinolin-Jodmethylat durch Oxydation mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung nach dem Decker'schen Verfahren in grösserer Menge dargestellt haben. — Die Analysen führten zu den folgenden Ergebnissen:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_3$:	Gefunden:
C	58,82	58,79 %
H	3,92	3,95 „
N	13,72	13,79 „.

Wie die meisten, bis jetzt bekannten derartigen Verbindungen, die man mit der Bezeichnung von Chinolinlactamestern, Pseudocarbostyriläthern oder Chinolonen belegt hat, lässt auch dieser Lactamester des ana-Nitrochinolins so gut wie keine basischen Eigenschaften mehr erkennen; zwar löst er sich in einem Ueberschuss von conc. Salzsäure beim Kochen auf, doch scheidet sich beim Erkalten solcher Lösungen wieder die unveränderte Substanz in Form von langen, glänzenden, hellgelben, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln mit dem Schmelzpunkt 165° aus. — Was die Constitution dieser Verbindungen anbetrifft, so sei hier zunächst nur vorläufig darauf hingewiesen, dass sich für dieselben auch noch eine andere, als die der Bezeichnung Chinolon entsprechende, in der üblichen Chinolonformel ausgedrückte Auffassung ableiten lässt: eine Auffassung, welche in der zweiten, diesem Capitel vorgedruckten Strukturformel:



dargestellt ist, und unter Annahme von fünfwerthigem Stickstoff in diesen Verbindungen, dieselben als innermolekulare Phenol-Ammonium-anhydride erscheinen lässt — als eine Art „Phenolbetaïne“[1]), wie wir früher, in ähnlicher Weise sich ab-

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 523.

leitende Verbindungen allgemein bezeichnet haben. — Die unverkennbaren Unterschiede, welche diese Derivate des Carbostyrils in ihren Eigenschaften gegenüber den früher beschriebenen Phenolbetaïnen des p-Oxychinolins[1]) z. B. zeigen, dürften sich einfach auf die charakteristische α-Stellung der Sauerstoffbindung im Carbostyril zurückführen. Jedenfalls findet aber mit dieser Auffassung als derartige „Phenolbetaïne" die wiederholt constatirte Thatsache, dass diese in der Bezeichnung „Chinolone" als Ketone angesprochenen Verbindungen weder Oxime, noch Hydrazone zu bilden vermögen, eine ganz natürliche, ungezwungene Erklärung. — Die weitere und eingehendere Erörterung dieses Themas, auch in Betreff der schon jetzt bekannten Reactionserscheinungen, behalte ich mir für einen späteren Aufsatz vor, wenn ich zugleich über eine Anzahl gegenwärtig noch nicht beendigter Untersuchungen zu berichten in der Lage sein werde.

Amidochinoline.

Wie schon früher erwähnt, eignet sich zur Gewinnung der beiden Amidochinoline aus ihren entsprechenden Nitroverbindungen ebenso wohl die Methode mittelst Zinnchlorür und Salzsäure, wie das Eisenpulver-Reductionsverfahren. Von Interesse dürfte es sein, dass es namentlich, wenn es sich um die Darstellung beider Amidoprodukte in grösseren Mengen handelt, nicht nöthig ist, vor der Reduction die beiden Nitroverbindungen von einander zu trennen und dann erst mit jeder einzeln die Amidirung zum Vollzug zu bringen, sondern dass es zur Erzielung guter Ausbeuten, überhaupt für den ganzen Verlauf der Reduction sogar von Vortheil zu sein scheint, wenn dieselbe mit einem Gemisch von o- und ana-Nitrochinolin vorgenommen wird. Die Trennung der beiden so erhaltenen Amidoverbindungen geschieht nachher einfach durch fractionirte Destillation der trocknen Basen, und die Ausführung des ganzen Processes gestaltet sich demnach folgendermassen: 300 Grm. Eisenpulver werden mit der nöthigen Menge Wasser

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 523.

zu einem dicken Brei angerührt, hierauf 5 Ccm. Salzsäure zugegeben und diese Mischung auf dem Dampfbade erhitzt. Sobald die Masse ins Kochen kommt, trägt man messerspitzenweise das trockne Nitrochinolin-Gemisch ein, so dass immer erst dann eine neue Portion zugegeben wird, wenn die Reaction, die jedes Mal eintritt, vorüber ist; natürlich muss dabei stets für den genügenden Ersatz des verdampfenden Wassers gesorgt werden. Ist alles Nitroprodukt eingetragen, so kocht man noch einige Zeit in dieser Weise weiter, dampft dann annähernd zur Trockniss ein, zieht die Reactionsmasse mit Alkohol aus und dampft endlich die filtrirte alkoholische Lösung auf dem Wasserbade ab. Von so erhaltenen Eindampfungsrückständen lässt man mehrere zusammenkommen und unterwirft sie dann in einem geeigneten Gefäss der fractionirten Destillation. Auf diese Weise werden aus 100 Grm. des Nitrochinolingemisches durchschnittlich 25 Grm. der o-Amido- und 35 Grm. der ana-Amido-Verbindung erhalten, also etwa 75% der theoretischen Ausbeute.

Für das o-Amidochinolin, das aus Alkohol umkrystallisirt, in grossen, glasglänzenden, gelben Nadeln und Säulen erhalten wird, ist den früheren Angaben gegenüber zu berichtigen, dass sein Schmelzpunkt nicht bei 67° sondern bei 70° (uncorr.) liegt. Die Krystalle enthalten weder Krystallwasser noch Alkohol und erzeugen beim Zusammenkommen mit Säuren intensiv rothgefärbte Salze. Mit ungespannten Wasserdämpfen ist das o-Amidochinolin, wenn auch nicht sehr leicht, flüchtig.

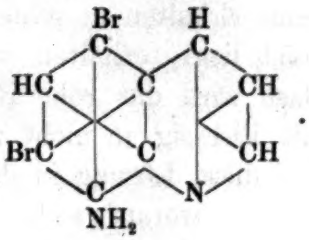
	Berechnet für $C_9H_8N_2$:	Gefunden:
C	75,00	74,84 %
H	5,55	5,57 „ .

Das ana-Amidochinolin krystallisirt aus Alkohol in feinen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln, aus kochendem Wasser in ganz dünnen Nädelchen, die sich zu einem wolligen Filz, dessen Farbe immer einen Stich in's Gelbliche zeigt, zusammensetzen. Sein Schmelzpunkt ist in Uebereinstimmung mit den älteren Angaben 110°, es siedet bei 310°.

	Berechnet für $C_9H_8N_2$:	Gefunden:
C	75,00	74,79 %
H	5,55	5,61 „ .

---

m-ana-Dibrom-o-amidochinolin:



Bei den Versuchen, ob auch für das o-Amidochinolin, entsprechend dem für das p-Amidochinolin[1]) früher nachgewiesenen Verhalten, die Bromirung ebenfalls schon in der Kälte in Eisessig-, resp. Chloroform-Lösung erfolgte, ergab sich, dass nicht nur dieses der Fall ist, sondern dass sogar stets sogleich zwei Atome Brom für Wasserstoff in das o-Amidochinolinmolekül eintreten und immer dasselbe, wie unten experimentell nachgewiesen, m-ana-Dibromderivat gebildet wird. — Tropft man in die Lösung von o-Amidochinolin in der 4—5 fachen Gewichtsmenge Eisessig unter Abkühlen mit einer Kältemischung die 2 Mol. Brom (4 At.) entsprechende Menge Brom, gleichfalls mit Eisessig verdünnt, ein, so dass jede Erwärmung vermieden wird, so verläuft der Process quantitativ und ohne jede Verharzung, indem die ganze Menge der in Reaction gegebenen Chinolinbase als bromwasserstoffsaures Dibromamidochinolin in Form eines intensiv gelben, schweren Krystallpulvers, in Eisessig so gut wie unlöslich, abgeschieden wird. — Wendet man unter sonst gleichen Umständen weniger als 4 Atome an, so entsteht immer nur dieselbe Verbindung, in der gleichen Weise, nur in entsprechend geringerer Menge krystallinisch ausgeschieden, während eine dem Manko an Brom entsprechende Menge Amidochinolin unverändert, d. h. je nach den Umständen ganz oder zum Theil als Hydrobromat in dem Eisessig gelöst bleibt und nach dem Abfiltriren des Niederschlags aus dieser Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser durch Uebersättigen mit Alkali wiedergewonnen werden kann.

Das bromwasserstoffsaure Dibromamidochinolin ist, wie gesagt, in kaltem Eisessig unlöslich, erleidet beim Zusammenkommen mit Wasser sofort Dissociation, löst sich aber in genügend conc. Mineralsäuren namentlich beim Erwärmen auf und kann aus einer solchen Lösung in Bromwasserstoffsäure

[1]) Claus u. Schnell, dies. Journ. [2] 53, 114ff.

beim Erkalten in schönen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 265° liegt, erhalten werden. — Zur Gewinnung der freien Base wird das rohe Reactionsprodukt nach dem Auswaschen mit Eisessig in nicht zu viel heisser, conc. Salzsäure gelöst, und diese Lösung in die genügende Menge kaltes Wasser gegossen, worauf sich durch Dissociation das Dibromamidochinolin als flockig krystallinischer, kaum gelbgefärbter Niederschlag abscheidet. — Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet diese auch mit Wasserdampf übertreibbare Verbindung farblose, glasglänzende Krystallnadeln, welche bei 127° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahl für den Bromgehalt ergaben:

	Berechnet für $C_9H_6Br_2N_2$:	Gefunden:
Br	52,9	52,44 %.

Stimmt hiernach unser durch Bromiren des o-Amidochinolins erhaltenes Produkt durchaus mit dem von Claus und Ammelburg[1]) beschriebenen m-ana-Dibromamidochinolin überein, welches dieselben aus dem Nitrirungsderivat des m-ana-Dibromchinolins durch Reduction des Nitrorestes zur Amidogruppe dargestellt haben, kann also an der m-ana-Stellung der beiden Bromatome in unserem Präparat eigentlich kaum ein Zweifel sein, so schien es uns doch, namentlich auch um für das Claus-Ammelburg'sche Präparat noch einmal die o-Stellung der Amidogruppe, und also auch im ursprünglichen Nitroderivat der Nitrogruppe, einwandsfrei zu bestätigen, nicht überflüssig, die Ortsbestimmung auch für unser Präparat nochmals auszuführen, und zwar nicht nur durch Darstellung des entsprechenden Tribromchinolins auf dem Weg der Einführung von Brom für den Amidorest, sondern auch durch Ersetzung des letzteren durch Wasserstoff und direkte Darstellung des m-ana-Dibromchinolins aus dem Dibromsubstitutionsprodukt des o-Amidochinolins.

Beide Reactionen, die je mit 5 Grm. Dibromamidochinolin ausgeführt wurden, gelangen in vortrefflichster Weise, indem die Diazotirung, entsprechend den früheren Erfahrungen, in unter 0° abgekühltem Schwefelsäurehydrat zum Vollzug gebracht und dann das Diazosulfat im einen Fall mit absolutem

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 34.

Alkohol, im anderen Fall mit Kupferbromür umgesetzt wurde. — Nach der üblichen Reinigung der in beiden Versuchen entstandenen Produkte durch Uebertreiben mit Wasserdampf, Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren wurde in tadelloser Ausbeute einerseits:

m-ana-Dibromchinolin mit dem Schmelzp. 110°

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,74	55,35 %.

andererseits:

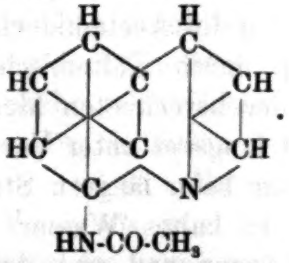
o-m-ana-Tribromchinolin mit dem Schmelzp. 141°

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,57	65,40 %.

erhalten; und damit ist in erschöpfender Weise der experimentelle Beweis für alle diese Ortsbeziehungen[1]) geliefert.

Nach den im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen warf sich zunächst die Frage auf, ob überhaupt, resp. unter welchen Umständen eine Monobromirung des o-Amidochinolins zu erreichen ist, und in welche der beiden Stellen dieselbe, ob in ana- oder in meta-Stellung, resp. ob überhaupt scharf nur in eine, erfolgen würde? — Mit dem o-Amidochinolin selbst ist uns, wie schon angedeutet, eine Monobromirung auf keine Weise gelungen; führt man aber zunächst in die Amidogruppe den Acetylrest ein, so erfolgt die Monobromirung dieses o-Acetamidochinolins sehr leicht und vollzieht sich, wie es scheint, ganz glatt, wenigstens jedenfalls für die weitaus überwiegende Menge der in Reaction tretenden Substanz, in der ana-Stellung, d. h. erstreckt sich ganz normal auf das zur Amidogruppe am Benzolring p-ständige Wasserstoffatom.

o-Acetamidochinolin:



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt in der einfachsten Weise durch Kochen mit Eisessig und Essigsäure-

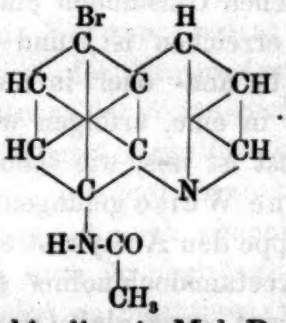
[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 50, 36 u. 37.

anhydrid nur sehr unvollständig und unter bedeutenden Verlusten durch Verharzung. Besseres Resultat erhält man, wenn bei der Acetylirung möglichst höhere Temperatur vermieden wird, und dieses gelingt dadurch, dass man das o-Amidochinolin in wasserfreiem Benzol löst, die berechnete Menge Essigsäureanhydrid hinzusetzt und nun das Verdunsten des Benzols in einem Exsiccator mittelst eines durchgesaugten Luftstromes bewirkt. — Das in Nadeln hierbei sich ausscheidende o-Acetamidochinolin wird nach dem Trocknen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet farblose, platte Nädelchen, die sich zu perlmutterglänzenden Blättchen beim Trocknen zusammenpressen; ihr Schmelzpunkt ist scharf 103°. Die Analysen ergaben folgende Zahlenresultate.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	70,96	71,16 %
H	5,37	5,85 „
N	15,05	16,09 „ .

---

ana-Brom-o-acetamidochinolin:



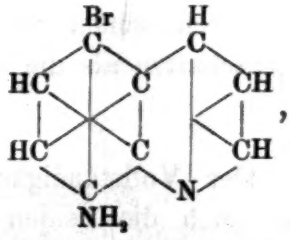
Bringt man auf dieses o-Acetamidochinolin ein Mol. Brom zur Einwirkung, so gelingt es, unter den geeigneten Bedingungen die glatte Monobromirung, und zwar wie unten bewiesen wird, in der ana-Stellung zum Vollzug zu bringen. Dazu wird die Lösung des Acetamidochinolins in dem 3—4 fachen Gewicht Eisessig, durch Kältemischung gekühlt, mit der kalten Auflösung der berechneten Menge Brom in der doppelten Menge Eisessig langsam unter Vermeidung jeder Erwärmung versetzt. Nicht nur beim längern Stehen, sondern auch nach dem Eingiessen in kaltes Wasser bildet das Reactionsprodukt eine klare Lösung und erst durch Neutralisation der verdünnten Flüssigkeit mit Alkali, — was natürlich, um Verharzung zu vermeiden, mit der nöthigen Vorsicht geschehen muss, — entsteht die Ausscheidung des gebildeten Brom-Acetamidoproduktes,

dessen bromwasserstoffsaures Salz offenbar in Essigsäure, auch in verdünnter, undissociirt gelöst bleibt und erst beim Neutralisiren die freie Base in Form von gelben, käsigen Flocken ausfallen lässt. Aus diesen gewinnt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol die reine Substanz in Gestalt von prachtvollen, seideglänzenden, langen, farblosen Nadeln, welche den Schmelzp. 140° haben. Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_{11}H_9BrN_2O$:	Gefunden:
Br	30,1	29,64 %.

Die Entacetylirung dieser gebromten Verbindung lässt sich am besten durch Einwirkung von Salzsäure erreichen, und zwar ist dazu nicht einmal Erhitzen im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur nöthig, sondern es genügt, in einem offenen Kolben mit aufgesetztem, nicht zu kurzem Glasrohr das gebromte Acetamidoderivat mehrmals mit conc. Salzsäure so lange zu erhitzen, bis die Säure verdampft ist, um die vollständige Entfernung des Acetrestes aus der Verbindung zu bewirken. Giesst man die nach beendigter Reaction erhaltene Lösung in neuer conc. Salzsäure in Wasser, so bleibt das salzsaure Salz gelöst und erst durch Neutralisiren mit Alkali wird das freie

ana-Brom-o-amidochinolin:



,

in gelblichen Flocken abgeschieden, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol die reine Verbindung in Form kleiner, seideglänzender, wohlausgebildeter, kaum mehr gelbgefärbter Nädelchen gewinnen lassen. Diese zeigen den Schmelzp. von 104° und stimmen ebenso auch in ihren anderen Eigenschaften durchaus mit dem von Claus und Vis[1]) aus dem ana-Bromchinolin durch Nitriren und Reduciren des erhaltenen Nitroproduktes dargestellten ana-Bromamidochinolin überein, für

---

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 386.

welches dieselben den Schmelzp. zu 105° bestimmt haben, welches sie aber zuerst irrthümlich als die p-Amido-ana-bromverbindung des Chinolins[1]) ansprachen und erst später[2]) auf Grund der weiter fortgeführten Untersuchungen als das o-Amidoderivat des ana-Bromchinolins definirt haben. — Demgegenüber musste es, um die Frage ein für alle Mal endgültig zu erledigen, um so wichtiger erscheinen, auch für unser, vom o-Nitro-, resp. vom o-Amido-Chinolin aus dargestelltes Präparat, welches inzwischen durch die Brombestimmung als Monobromamidochinolin bestätigt war,

	Berechnet für $C_9H_7BrN_2$:	Gefunden:
Br	35,85	35,52 %,

durch wiederholte Ortsbestimmung nochmals die o-ana-Beziehung von Brom und Amidorest festzustellen. Dieser Aufgabe hat sich Hr. Setzer mit dem besten Erfolg unterzogen, und hat auch aus unserem, auf die beschriebene Weise gewonnenen Monobromderivat des o-Amidochinolins durch Diazotirung desselben in Bromwasserstofflösung und Umsetzung des Diazobromids mit Kupferbromür glatt, ohne jede Schwierigkeit und in entsprechender Ausbeute ein Dibromchinolin erhalten, das, durch die folgende Brombestimmung als solches constatirt,

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,75	56,10 %,

sich durch seinen Schmelzp. 127°, wie durch seine anderen Eigenschaften als die o-ana-Dibromverbindung kennzeichnet.

Der Vollständigkeit wegen sei hier darauf hingewiesen, dass auch die beiden anderen, benzolseitig monobromirten Derivate des o-Amidochinolins bekannt sind.

Das m-Brom-o-amidochinolin ist von Claus und Viss[3]) aus dem m-Bromchinolin durch Nitriren und Reduction des erhaltenen, bei 192° schmelzenden o-Nitro-m-bromchinolins dargestellt worden. Es bildet farblose, glänzende Krystallnadeln, deren Schmelzp. zu 62° bestimmt ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 386.
[2]) Claus u. Viss, Dies. Journ. [2] **48**, 269.
[3]) Dies. Journ. [2] **38**, 390 u. **40**, 382.

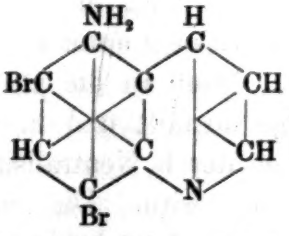
Das p-Brom-o-amidochinolin ist von Claus und Reinhard[1]) aus dem bei 170° schmelzenden, nur bei der Nitrirung des p-Bromchinolins durch mehrtägiges Kochen mit rauchender Salpetersäure entstehenden o-Nitro-p-bromchinolin durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen worden. Es krystallisirt in dünnen, feinen, farblosen Nädelchen, die sich beim Trocknen zu einem seideglänzenden Filz zusammenlegen und bei 76°—77° schmelzen.

Endlich ist noch einer der im Pyridinring monobromirten Abkömmlinge des o-Amidochinolins beschrieben, nämlich:

Das β-Brom-o-amidochinolin, welches aus dem entsprechenden Nitrirungsprodukt des β-Bromchinolins, dem bei 124° schmelzenden o-Nitro-β-bromchinolin von Claus und Howitz[2]) durch Reduction mit Zinnchlorür dargestellt und untersucht worden ist. Es bildet strohgelbe, lange, feine Nadeln, ist ebenso, wie alle die im Vorstehenden genannten Monobromderivate des o-Amidochinolins, mit Wasserdampf flüchtig und schmilzt bei 107°.

---

o-p-Dibrom-ana-amidochinolin:



Genau das gleiche Verhalten, wie es oben für das o-Amidochinolin beschrieben ist, zeigt beim Bromiren unter den entsprechenden Versuchsbedingungen auch das ana-Amidochinolin. Auch aus diesem Amidochinolin gelingt es nicht, direct durch Einwirkung von einem Mol. Brom ein Monobrom-Substitutionsprodukt darzustellen, sondern es findet immer, auch bei der Anwendung einer noch so beschränkten Menge Brom, gleich Di-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 529.

[2]) Dies. Journ. [2] 48, 158. — Vergl. das. 39, 303. — Beide β-Bromverbindungen finden sich in den citirten Abhandlungen noch mit der irrthümlichen Bezeichnung von γ-Bromverbindungen aufgeführt. Cl.

bromsubstitution statt, während der nichtdibromirte Theil der Amidoverbindung unbromirt bleibt. Bringt man daher in die gut gekühlte Eisessiglösung des ana-Amidochinolins auf 1 Mol. gleich 2 Mol. (4 Atome) Brom, so erfolgt auch hier die Umsetzung ganz glatt, und es fällt quantitativ alles in Reaction gebrachte Chinolin als:

Bromwasserstoffsaures o-p-Dibrom-ana-amidochinolin:

$$(o\text{-}Br\text{-}p\text{-}Br\text{-}ana\text{-}NH_2).C_9H_4N.HBr,$$

in Gestalt eines orangegelben, krystallinischen Niederschlages aus, während (1 Atom) ein Viertheil des angewandten Broms als Bromwasserstoff in der Eisessiglösung bleibt. — Dieses bromwasserstoffsaure Salz besitzt eine unverkennbar dunklergelbe, mehr röthliche Farbe, als das entsprechende Produkt aus o-Amidochinolin, verhält sich aber im Uebrigen ganz analog wie dieses. Es schmilzt bei 235° unter Zersetzung und gab bei der Bestimmung des Gesammt-Bromgehaltes folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_9H_7N_2Br_3$:	Gefunden:
Br	62,66	63,05 %.

Beim Zusammenkommen mit Wasser erleidet das Salz Dissociation, und um die freie Base rein abzuscheiden, löst man das Salz in etwas conc. Salzsäure auf und trägt diese klare Lösung unter Umrühren in eine genügende Menge Wasser ein. Dann ist die Dissociation eine so vollständige, dass alle Base ausfällt und in der von ihr abfiltrirten sauern Mutterlauge durch Neutralisiren mit Alkali kein Niederschlag mehr erzeugt wird. Die durch Wasser bewirkte gelblich weisse, klumpige Ausscheidung liefert beim Umkrystallisiren das reine o-p-Dibrom-ana-amidochinolin in Gestalt von das Licht stark brechenden, im Einzelnen fast farblos erscheinenden Blättchen, die in einiger Masse eine hellbräunliche Farbe und lebhaften Glanz zeigen. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist 179°. — Die Brombestimmung ergab:

	Berechnet für $C_9H_6Br_2N_2$:	Gefunden:
Br	52,98	52,68 %.

Zur Ortsbestimmung für die beiden, durch Substitution aufgenommenen Bromatome wurde der Amidorest wieder in

der üblichen Weise diazotirt, und in dem erhaltenen Produkt die Diazogruppe einerseits gegen Wasserstoff, andererseits gegen Brom zum Austausch gebracht. Beide Reactionen verliefen durchaus normal ohne irgend welche bemerkenswerthe, auffallende Erscheinung, und während aus der ersteren Umsetzung beim Kochen des Diazosulfats mit Alkohol in befriedigender Menge ein Dibromchinolin gewonnen wurde, das sich nach dem Reinigen durch die Brombestimmung:

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,74	55,60 %,

als solches, und durch den Schmelzp. von 101° als die erwartete o-p-Dibromverbindung[1]) documentirte, — lieferte die zweite Reaction bei der Umsetzung des Diazobromids mit Kupferbromür in reichlicher Menge das durch seinen Schmelzpunkt 158° charakterisirte o-p-ana-Tribromchinolin.[2])

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,5	64,9 %,

so dass ein jeder weitere Zweifel an der o- und p-Stellung der beiden in das ana-Amidochinolin eingeführten Bromatome damit ausgeschlossen ist.

Uebrigens ist dasselbe o-p-Dibrom-ana-amidochinolin mit dem gleichen Schmelzp. 178°—180° bereits früher von Claus und Caroselli[3]) durch Einführung des Amidorestes vom o-p-Dibromchinolin aus, nämlich durch Reduction des Nitroderivates des letzteren, gewonnen und endlich gleichzeitig mit unseren Untersuchungen von Caesar[4]) im hiesigen Laboratorium auch aus dem p-Brom-ana-amidochinolin durch direkte Weiterbromirung hergestellt worden.

---

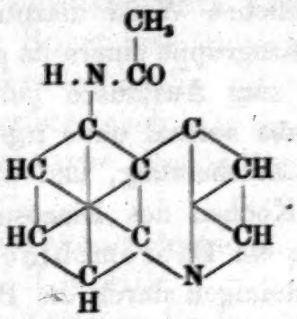
[1]) Dies. Journ. [2] 40, 378.

[2]) Claus, dies. Journ. [2] 53, 30. — Vergl. auch das. 51, 481.

[3]) Dies. Journ. [2] 51, 479. Das durch Reduction aus dem Nitrodibromchinolin gewonnene Präparat zeigt sehr hartnäckig einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 171° und wird erst durch wiederholte, verschiedene Reinigung auf die richtige Höhe 178° gebracht.

[4]) Diese Untersuchung des Hrn. Caeser ist noch nicht als Dissertation gedruckt. Die Thatsache findet sich vorläufig erwähnt, dies. Journ. [2] 51, 480. Cl.

ana-Acetamidochinolin:



Dieses Derivat des ana-Amidochinolins, das wesentlich deshalb dargestellt wurde, um an ihm die Monobromirung zu studiren, bildet sich leicht schon beim Kochen mit Eisessig, dem die nöthige Menge Anhydrid zugesetzt ist; bequemer und in besserer Ausbeute erhält man es nach dem für die Acetylirung des weit weniger widerstandsfähigen o-Amidochinolins empfohlenen Verfahren in Benzollösung; und auch, ohne die Amidoverbindungen erst zu isoliren, kann man es unmittelbar aus den bei der Reduction der Nitrochinoline (o-, wie ana-) sich ausscheidenden Zinndoppelsalzen gewinnen, wenn man die letzteren, scharf getrocknet, mit einem Ueberschuss von entwässertem Natriumacetat in Eisessiglösung zuletzt unter Zusatz einer genügenden Menge Anhydrid kocht: Nach Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser und Entfernen des Zinnes aus dieser Lösung als Schwefelzinn fällt man aus dem vom Schwefelwasserstoff befreiten Filtrat die Acetamidoverbindung durch vorsichtiges Neutralisiren mit Alkali.

Das ana-Acetamidochinolin krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei 178° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	70,96	70,97 %
H	5,37	5,81 „

Wird das ana-Acetamidochinolin in Eisessiglösung unter guter Kühlung mit 1 Mol. Brom, das gleichfalls im etwa 3fachen Gewicht kalten Eisessigs gelöst ist, versetzt, so scheidet sich weder nach längerem Stehen für sich, noch nach dem Eingiessen in Wasser aus dieser Flüssigkeit das entstandene Bromprodukt aus; erst durch vorsichtiges Neutralisiren dieser Lösung mit Natronlauge wird das gebildete

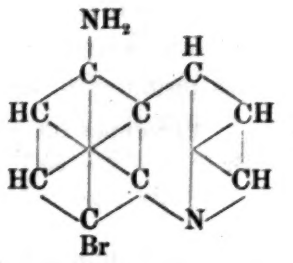
o-Brom-ana-acetamidochinolin:
o-Br-ana-(N.H.$COCH_3$)C_9H_5N,

in Gestalt eines meist bräunlich gefärbten, allmählich körnig werdenden Niederschlags zur Ausscheidung gebracht. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wird es in kleinen, lebhaft glänzenden Krystallnädelchen und Flitterchen, die immer einen hellgraugelben Farbenton besitzen, erhalten. Sie schmelzen bei 250° und ergaben bei der Brombestimmung folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{11}H_9BrN_2O$:	Gefunden:
Br	30,18	29,65 %.

---

o-Brom-ana-amidochinolin:



Die Entacetylirung des im vorhergehenden Kapitel beschriebenen gebromten ana-Acetamidochinolins vollzieht sich auffallend weniger leicht als die des isomeren o-Acetamidobromderivates[1]) durch Kochen mit Salzsäure, so dass man am besten durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im Einschlussrohr auf 150° die Abspaltung des Acetylrestes bewirkt. Nach beendigter Umsetzung, die immerhin ein 4—5 stündiges Erhitzen auf die genannte Temperatur in Anspruch nimmt, wird der Röhreninhalt in Wasser gegossen, die dabei klar bleibende Flüssigkeit mit Natron neutralisirt und der nun entstandene flockige Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält dabei feine, mattgelblich gefärbt erscheinende Nadeln, die sich beim Trocknen zu filzartigem Gefüge zusammenlegen und in ihrem ganzen Habitus, wie in Löslichkeitsbeziehungen und sonstigen Eigenschaften sofort und lebhaft an die gleichzusammengesetzte Verbindung erinnern, welche Claus und Howitz[2]) aus dem Nitrirungsprodukt des o-Brom-

[1]) Vergl. oben S. 404.
[2]) Dies. Journ. [2] 48, 155.

chinolins durch Reduction dargestellt und dadurch, dass sie aus ihr beim Ersatz der Amidogruppe durch Brom das bei 127° schmelzende o-ana-Dibromchinolin erhielten, als das ana-Amido-o-bromchinolin definirt haben. — In der That führte auch unser, in der vorstehend beschriebenen Weise aus dem ana-Amidochinolin gewonnenes Präparat, für das die Brombestimmung die Zusammensetzung eines Monobromamidochinolins ausser Zweifel setzt,

	Berechnet für $C_9H_7BrN_2$:	Gefunden:
Br	35,8	35,41 %,

auf dem Wege der Diazotirung durch Einführung von Brom für den Amidorest unverkennbar zu dem bei 127° schmelzenden o-ana-Dibromchinolin, dessen Zusammensetzung als Dibromchinolin von Herrn Setzer nochmals besonders durch folgende Brombestimmung festgestellt wurde:

	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
Br	55,7	55,5 %.

Erscheint hiermit die Identität der beiden, den zwei verschiedenen, in gewissem Sinn sich entgegengesetzten Reactionen entstammenden Bromamidoverbindungen eigentlich einwandsfrei und durchaus sicher bewiesen, so kann dem gegenüber die verhältnissmässig geringe Differenz im Schmelzpunkt, wie sie sich gegenwärtig noch aus den vorliegenden Angaben über die beiden Präparate verschiedener Provenienz ergiebt, kaum besonders ins Gewicht fallen. Während das vom ana-Amidochinolin aus dargestellte o-Bromderivat nämlich nach den wiederholt constatirten Bestimmungen constant den Schmelzpunkt 136° zeigt, fanden wir seiner Zeit[1]) für das dem o-Bromchinolin entstammende Bromamidochinolin den Schmelzpunkt zu 128°—130°. — Die nächstliegende Vermuthung, dass auch hier wieder einer von den in der Chinolinreihe namentlich öfters beobachteten Fällen vorliegen dürfte, in denen aus bestimmten Darstellungsweisen die Produkte, ohne in den sonstigen Eigenschaften oder bei der Analyse Verunreinigungen erkennen zu lassen, regelmässig mit constant immer wieder-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 155.

kehrenden Schmelzpunktabweichungen hervorgehen, die erst durch ganz bestimmte Behandlungen (besonders Behandlung mit conc. Salpetersäure) wegzuschaffen sind, konnten wir leider experimentell noch nicht auf ihre Richtigkeit prüfen, da uns bisher das nöthige Material nicht zu Gebote stand: Immerhin soll nicht versäumt werden, zur definitiven Entscheidung der Frage das erforderliche Material noch nachträglich zu beschaffen, wenn man freilich auch an der Richtigkeit der ausgesprochenen Erklärung, zumal bei dem geringen Unterschied von nur 6°, und vor Allem den andern Thatsachen gegenüber kaum zweifeln kann.

Von anderen Monobromderivaten des ana-Amidochinolins sind bis jetzt nur noch die folgenden zwei:

p-Brom-ana-amidochinolin[1]), farblose, seideglänzende, dünne Nadelchen aus Wasser, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure abgeben; aus Alkohol und Aether in stärkeren, meist gelblich erscheinenden Nadeln; Schmelzp. 160°.

β-Brom-ana-amidochinolin, von Claus und Decker[2]) aus dem bei 136° schmelzenden Nitroderivat des β-Bromchinolins durch Reduction dargestellt; bildet lange, glänzende, fast farblose Nadeln, welche bei 135° constant schmelzen. Liefert beim Austausch der Amidogruppe gegen Brom das bei 86° schmelzende β-ana-Dibromchinolin.[3])

Freiburg i. B., April 1896.

---

[1]) Schon von La Coste (Ber. 15, 1920) aus dem bei 130° schmelzenden Nitroderivat des p-Bromchinolins dargestellt. Die Ortsbestimmung ist später von Claus u. Zuschlag (dies. Journ. [2] 40, 464) durch Ueberführen in das bei 135° schmelzende Dibromchinolin (vergl. auch Claus u. Viss, dies. Journ. [2] 48, 269) ausgeführt worden.

[2]) Dies. Journ. [2] 39, 311. — Das Präparat ist in dieser Abhandlung noch irrthümlich als γ-Bromverbindung bezeichnet. Cl.

[3]) Claus u. Welter, dies. Journ. [2] 40, 392.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Zur Kenntniss der o-Amidobenzylamine;

von

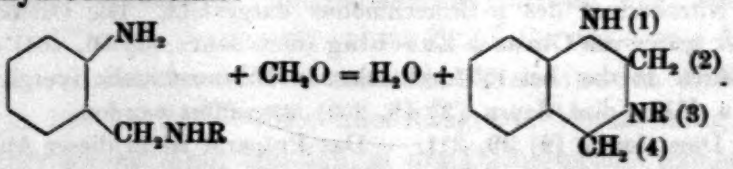
M. Busch.

(III. Mittheilung.)[1])

Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf o-Amidobenzylamine.

In der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand wurde angegeben, dass Formaldehyd mit monosubstituirten o-Amidobenzylaminen ölige Condensationsprodukte bildet, welche durch verdünnte Mineralsäuren leicht in ihre Componenten gespalten wurden. In einer Fussnote[2]) wies ich bereits damals auf die nachträglich gemachte Beobachtung hin, dass der Condensationsprocess in anderem Sinne von statten geht, wenn man in alkalisch-alkoholischer Lösung arbeitet. Ich habe nun den Verlauf dieser Reaction am o-Amidobenzylamin sowohl wie an verschiedenen Derivaten — zum grösseren Theil in Gemeinschaft mit Hrn. C. Dietz — studirt, wobei wir zu folgenden Resultaten gelangt sind.

Formaldehyd vereinigt sich mit monosubstituirten o-Amidobenzylaminen der Form $C_6H_4\begin{matrix}NH_2 & 1\\ CH_2NHR & 2\end{matrix}$ bei Gegenwart von alkoholischem Kali unter Wasseraustritt zu Derivaten des Tetrahydrochinazolins:



Die entstandenen Verbindungen konnten in der That mit den auf anderen Wegen[3]) erhaltenen Tetrahydrochinazolinen identificirt werden.

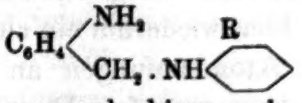
---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **51**, 113 u. 257; **52**, 373.

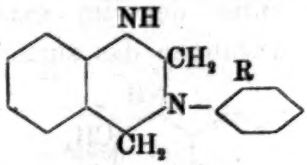
[2]) Das. **51**, 117.

[3]) Ber. **22**, 2683; dies. Journ. [2] **51**, 120.

Von besonderem Interesse bei diesen Untersuchungen war es, wiederum das eigenthümliche Verhalten derjenigen Derivate des o-Amidobenzylanilins zu beobachten, in welchen ein Substituent in Orthostellung im Phenylkern vorhanden ist, entsprechend der Form

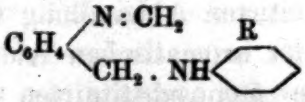


Allerdings erhält man auch hier nach obiger Synthese Abkömmlinge des Tetrahydrochinazolins, Verbindungen, die bisher aus den entsprechenden Thiotetrahydrochinazolinen nicht gewonnen werden konnten[1]), aber diese Derivate zeigen eine unverkennbare Verschiedenheit gegenüber den anderen Tetrahydrochinazolinen. Während diese letzteren von verdünnten Mineralsäuren meist leicht in der Kälte unter Salzbildung aufgenommen und erst beim Erhitzen dieser Lösungen zerlegt werden, lösen sich die Derivate der Form



bei gewöhnlicher Temperatur entweder nicht in den genannten Agentien, oder die Lösung erfolgt unter gleichzeitiger Spaltung in Base und Aldehyd. Ferner destilliren die Tetrahydrochinazoline, wie schon früher[2]) beobachtet wurde, unzersetzt; ist dagegen ein Substituent in der oben bezeichneten Orthostellung vorhanden, so wird das Molekül beim Erhitzen zerstört.

Die Möglichkeit, dass im fraglichen Falle überhaupt keine cyklische Anordnung der Atome stattgefunden habe, sondern Methylenverbindungen



vorliegen, erscheint ausgeschlossen, nachdem der Versuch ergeben, dass eine Hydrirung dieser Körper, wie sie bei Methylenverbindungen zu erwarten ist, nicht bewerkstelligt werden kann.

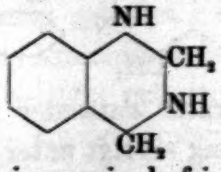
---

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 120 u. 52, 373.

[2]) Ber. 22, 2694.

Die vorliegenden Thatsachen stehen im besten Einklang mit den bisherigen Beobachtungen über den Einfluss des Substituenten in der bezeichneten Orthostellung auf die Reactionen der betreffenden Basen. Eine Erklärung dieser Erscheinungen ist wohl nur unter Heranziehung räumlicher Betrachtungen möglich, und es liegt hier wiederum ein charakteristisches Beispiel vor, wie durch Atomhäufungen an gewisser Stelle im Molekül und dadurch hervorgerufene Spannungen die Stabilität bestimmter Atomgruppirungen vermindert werden kann.

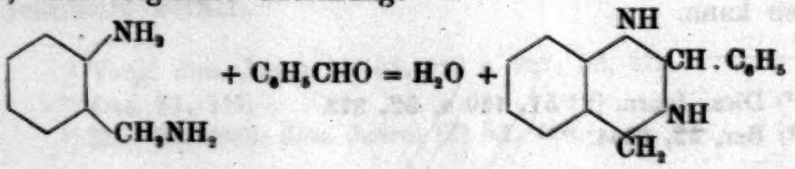
Während die vorstehende Chinazolinsynthese bei o-Amidobenzylanilinen glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten verläuft, liefert das o-Amidobenzylamin selbst — gleichgültig ob man bei Gegenwart von Alkali oder ohne dasselbe die Reaction sich vollziehen lässt — mit Formaldehyd ein amorphes Produkt, über dessen Zusammensetzung mit Sicherheit kein Aufschluss erlangt werden konnte. Jedoch war es möglich, aus dieser Substanz unter den im experimentellen Theile näher angegebenen Bedingungen das zunächst erwartete Tetrahydrochinazolin



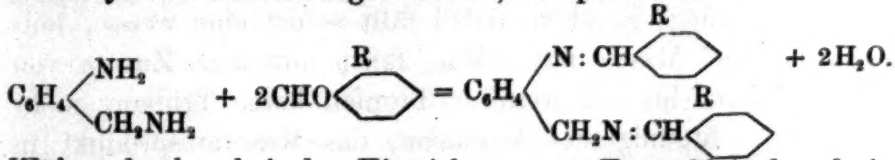
zu gewinnen, allerdings in wenig befriedigender Ausbeute.

Acetaldehyd verhält sich gegen o-Amidobenzylamin ähnlich wie Formaldehyd, während bei den substituirten Basen kein analoger Condensationsprocess (auch nicht bei Gegenwart von Alkali) einzutreten scheint, wenigstens wurden bei einigen diesbezüglichen Versuchen stets nur die früher erwähnten, öligen Produkte erhalten.

In der eingangs citirten Abhandlung wurde ferner bezüglich des Verhaltens der aromatischen Aldehyde bereits näher ausgeführt, dass die monosubstituirten o-Benzylendiamine Benzylidenverbindungen bilden, dass aus dem Diamin selbst dagegen mit Benzaldehyd das 2-Phenyltetrahydrochinazolin resultire, nach folgender Gleichung:

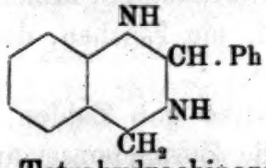


Hier findet also eine Condensation analog wie bei Formaldehyd statt. Um diese Reaction auf ihre allgemeine Gültigkeit hin zu prüfen, haben wir einige substituirte Benzaldehyde auf o-Amidobenzylamin zur Einwirkung gebracht. Dabei hat sich nun die bemerkenswerthe Thatsache ergeben, dass die Reaction bei meta- und para-Substitutionsprodukten des Benzaldehyds im obigen Sinne verläuft, dass dagegen die Orthoderivate Dibenzyliden-Verbindungen liefern, entsprechend

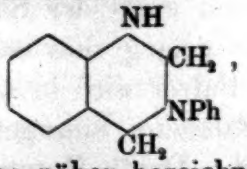


Während also bei der Einwirkung von Formaldehyd auf ein im Anilinrest orthosubstituirtes o-Amidobenzylanilin ein — zwar unbeständiges — 3-Phenyltetrahydrochinazolin gebildet wird, kommt ein orthosubstituirtes 2-Phenyltetrahydrochinazolin nicht mehr zu Stande. Anstatt der cyklischen Atomgruppirung wird hier eine solche mit offenen Seitenketten bevorzugt, offenbar weil dadurch die in einer cyklischen Verbindung durch den Orthosubstituenten entstehenden Spannungen hier nicht oder doch in geringerem Maasse eintreten. Schliesslich verdient noch erwähnt zu werden, dass die 2-Phenyltetrahydrochinazoline durch Mineralsäuren momentan in ihre Komponenten, Diamin und Aldehyd, gespalten werden.

Es geht demnach aus dem Vorstehenden unter Anderm hervor, dass durch den Eintritt des Phenylrestes in 2-Stellung



der Ringkomplex des Tetrahydrochinazolins ausserordentlich labil geworden und bei o-substituirtem Phenyl überhaupt nicht mehr existenzfähig zu sein scheint, während die am Stickstoff in 3-Stellung phenylirten Derivate



abgesehen von den oben näher bezeichneten Ausnahmen, eine weit grössere Beständigkeit besitzen.

Experimenteller Theil.

(In Gemeinschaft mit C. Dietz.)

Einwirkung von Formaldehyd auf o-Amidobenzylamin.

Die Base wurde in etwa der 20fachen Menge Wasser gelöst, und hierzu in kleinen Portionen Formaldehyd (40 procent. wässrige Lösung) gegeben; dabei fällt sofort eine weisse, teilweise harzige Masse aus. Man fährt mit dem Zusatz von Aldehyd fort, bis ein weiterer Tropfen keine Trübung mehr hervorruft. Mannigfache Versuche, das Reactionsprodukt in krystallinischen Zustand überzuführen, waren ohne Erfolg, das Produkt schied sich stets wieder amorph oder gelatinös aus. Es wurde schliesslich eine Reinigung in der Weise vorgenommen, dass der Körper in ganz verdünnter, kalter Salzsäure, worin er sich leicht löst, aufgenommen und dann durch verdünnte Natronlauge wieder ausgefällt wurde; man erhielt so einen vollkommen weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen im evacuirten Exsiccator ein amorphes Pulver bildet; dasselbe wird von siedendem Benzol und Chloroform leicht aufgenommen, schwer von Alkohol und Aether, gar nicht von Wasser. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern backt bereits bei 70° zusammen, erweicht über 100° und ist schliesslich bei 135° ganz zu einem fast farblosen Oel geschmolzen. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren tritt Geruch nach Formaldehyd auf, ein Zeichen, dass das Condensationsprodukt gespalten wird.

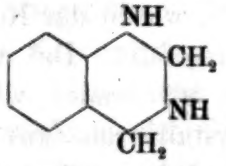
Die Elementaranalyse gab Zahlen, aus denen sich kein sicherer Schluss auf die Zusammensetzung ziehen liess.

Es wurde bereits erwähnt, dass das fragliche Produkt basischer Natur ist, bezw. dass es sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren löst; wir haben nun weiterhin versucht, ob es nicht möglich sei, irgend eines der Salze in krystallinischer Form zu gewinnen; es gelang dies schliesslich in folgender Weise. Das amorphe Pulver wird in absolutem Alkohol suspendirt, alkoholische Salzsäure hinzugefügt und geringe nicht gelöste Anteile abfiltrirt. Durch Zusatz von Aether fällt aus der Lösung zunächst ein flockiger, amorpher Niederschlag aus,

man giebt weiter Aether hinzu, bis die Flüssigkeit etwa das dreifache Volumen erreicht hat, filtrirt und lässt in einem geschlossenen Gefäss längere Zeit stehen. Dabei setzen sich an den Gefässwandungen kugelige Krystallaggregate ab, die aus concentrisch gruppirten Nädelchen bestehen; zuweilen erhält man auch glasglänzende, derbe Nadeln.

Dies Salz erwies sich sowohl durch seinen Schmelzpunkt (192°) wie seine übrigen Eigenschaften identisch mit dem bereits bekannten salzsauren Tetrahydrochinazolin.[1])

Das Salz löst sich ungemein leicht in Wasser, mittels Alkali erfolgt jedoch zunächst keine Ausscheidung der Base, da dieselbe in Wasser ebenfalls leicht löslich ist; erst bei stärkerer Concentration des Alkalis und guter Kühlung krystallisiren glänzende, weisse Blättchen aus, die ebenfalls dieselben Eigenschaften wie das a. a. O. beschriebene Tetrahydrochinazolin



zeigen.

Die Base wird durch verdünnte Mineralsäuren bei Siedetemperatur zerlegt, wie sich an dem Geruch nach Formaldehyd zu erkennen giebt.

Zur Controlle wurde noch das Platindoppelsalz dargestellt und analysirt; dasselbe krystallisirt aus der salzsauren wässrigen Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in schönen, orangegelben Nadeln aus, deren Schmelzpunkt über 270° liegt.

0,163 Grm. Substanz gaben 0,0466 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_8H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	28,76	28,59 %.

Was die Art und Weise der Entstehung des Tetrahydrochinazolins anbetrifft, so ist es nicht wohl möglich, dass dasselbe sich direct aus o-Amidobenzylamin und Formaldehyd gebildet hat, bezw. in dem oben beschriebenen amorphen Produkt als solches enthalten ist, da das letztere ja aus wässriger Lösung ausfällt, während das Chinazolin in Wasser sehr leicht löslich ist; es muss vielmehr angenommen werden, dass das

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 129.

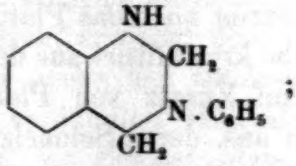
Tetrahydrochinazolin unter dem Einfluss der alkoholischen Salzsäure aus dem ersten Reactionsprodukt entstanden ist.

Acetaldehyd liefert mit o-Amidobenzylamin ein ganz ähnliches, amorphes Produkt wie Formaldehyd; ein Versuch, aus demselben ein krystallisirtes Salz zu gewinnen, blieb ohne positives Resultat.

Formaldehyd und o-Amidobenzylanilin.

Die Base wurde in wenig Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung von etwa der halben Gewichtsmenge Aetzkali hinzugefügt, und die Lösung nun mit einem geringen Ueberschuss an Formaldehyd versetzt. (Der Aldehyd kam bei diesem und den folgenden Versuchen stets in der käuflichen 40 procent. Lösung zur Verwendung.) Nachdem die Flüssigkeit kurze Zeit zum Sieden erhitzt worden, wurde das Reactionsprodukt unter Kühlung mit Wasser ausgefällt. Bei vorsichtigem Wasserzusatz erhält man gleich glänzende, weisse Nädelchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol vollkommen rein sind.

Der Körper zeigt alle Eigenschaften des 3-Phenyltetrahydrochinazolins



;

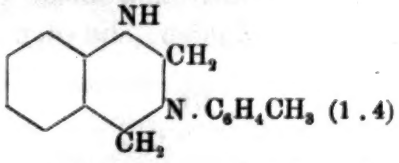
er löst sich leicht in kalter verdünnter Schwefelsäure sowie in Salzsäure und scheidet sich aus diesen Lösungen, falls der Säureüberschuss nicht zu gross ist, beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. Die Base destillirt unzersetzt als gelbes Oel, welches beim Erkalten sofort strahlig krystallinisch erstarrt. Eine zur Kontrolle ausgeführte Elementaranalyse ergab ebenfalls die entsprechenden Zahlen.

0,261 Grm. Substanz lieferten 0,156 Grm. H_2O u. 0,7656 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden:
H	6,66	6,64 %
C	80,00	79,98 „.

Formaldehyd und o-Amidobenzyl-p-toluidin.

Die Reaction, welche unter denselben Bedingungen wie beim Amidobenzylanilin eingeleitet wurde, vollzieht sich beim Erwärmen auch hier im Verlauf von wenigen Minuten. Die Reactionsflüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem weissen Krystallbrei. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man das Condensationsprodukt in schönen, langen, glasglänzenden Nadeln. Aussehen, Schmelzpunkt (127°), Löslichkeit und Verhalten gegen Säuren lassen die Verbindung unzweifelhaft als p-Tolyltetrahydrochinazolin



erkennen. — Die vorliegende p-Tolyl- wie die Phenylverbindung können durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren gespalten werden, dabei färben sich die Flüssigkeiten gelb bis braungelb, während zugleich der Geruch nach Formaldehyd bemerkbar wird. Aus den sauren Lösungen können aber nicht, wie man erwarten sollte, die Amidobasen wiedergewonnen werden; dieselben erleiden bei dem Spaltungsprocess eine nicht näher aufgeklärte Zersetzung, wenigstens gelang es nicht, aus den mittels Alkali gefällten Produkten die fraglichen Basen krystallisirt zu erhalten. Diese Thatsache ist übrigens nicht auffallend, da die o-Benzylendiamine gegen Mineralsäuren ziemlich empfindlich sind und wiederholt beobachtet wurde, dass saure Lösungen nach einigem Stehen mehr oder weniger zersetzt waren.

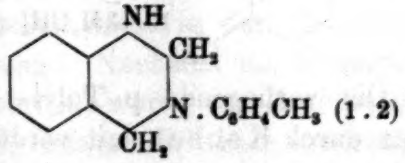
Die beiden folgenden Condensationen wurden ebenso wie beim Amidobenzylanilin ausgeführt.

Formaldehyd und o-Amidobenzyl-o-toluidin.

Das Reactionsprodukt fällt auf Zusatz von Wasser ölig aus. Das Oel wurde in Alkohol aufgenommen, Wasser bis zur schwachen Trübung hinzugefügt, und die Lösung längere Zeit an einem kühlen Ort sich selbst überlassen; dabei scheiden sich zunächst noch geringe Mengen Oeltröpfchen ab, von welchen man abgiesst und nun die Flüssigkeit in grösseren

Zwischenräumen mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Auf diese Weise wurden derbe, fast wasserhelle Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 140° liegt. — Man kann zur Gewinnung des Condensationsproduktes auch in der Weise verfahren, dass man die Reactionsflüssigkeit mit reichlich Wasser versetzt, das ausgeschiedene gelbe Oel mit Aether aufnimmt, die Lösung trocknet und nun den Aether bis auf ein geringes Volumen abdestillirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich dann der neue Körper in weissen, glänzenden Krystallen ab; dieselben werden von Alkohol ziemlich schwer gelöst, etwas mehr von Aether und leicht von heissem Benzol.

Die Analyse ergab Zahlen, die dem o-Tolyltetrahydrochinazolin



entsprechen.

0,188 Grm. Substanz lieferten 20,8 Ccm. N bei 19° u. 745 Mm. B.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2$:	Gefunden:
N	12,5	12,46 %

Verdünnte Schwefelsäure löst das o-Tolyltetrahydrochinazolin erst bei schwachem Erwärmen, wobei aber gleichzeitig die Verbindung zersetzt wird, wie der auftretende Geruch nach Formaldehyd und theilweises Verschmieren unter Färbung anzeigt. Von conc. Salzsäure wird die Verbindung dagegen in der Kälte langsam aufgenommen, aber ebenfalls unter Spaltung, was sich unter Anderm auch daran zu erkennen giebt, dass nicht wie beim p-Tolylderivat auf Zusatz von Wasser das Chinazolin wieder ausfällt, sondern die Lösung klar bleibt, da sie nunmehr das in Wasser beständige Chlorhydrat des o-Amidobenzyl-o-toluidins enthält. Beim Versuch, das vorliegende Chinazolin zu destilliren, wurde die Substanz unter Auftreten eines intensiv stechenden, brenzlichen Geruches zersetzt; aus dem übergehenden braunen Oel konnte kein krystallinisches Produkt mehr gewonnen werden.

Da die relative Unbeständigkeit des aus o-Amidobenzyl-o-toluidin resultirenden Condensationsproduktes den Gedanken nahe legte, dass es überhaupt kein Chinazolinderivat, sondern

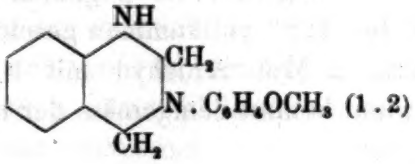
eine Methylenverbindung sei, so wurde dasselbe der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt. Lag eine Methylenverbindung vor, so musste eine Hydrirung im Sinne folgender Gleichung erfolgen.

$$C_6H_4\begin{cases}N:CH_2\\CH_2\,.\,NHC_7H_7\end{cases} + H_2 = C_6H_4\begin{cases}NH\,.\,CH_3\\CH_2\,.\,NHC_7H_7\end{cases}.$$

Das Produkt wurde zu dem Zweck in absolutem Alkohol gelöst und metallisches Natrium in grossem Ueberschuss (4fache Gewichtsmenge) eingetragen. Nachdem das Metall gelöst, wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Der ätherische Auszug lieferte beim Verdunsten das Ausgangsprodukt unverändert und nahezu quantitativ zurück. Die Verbindung kann demnach mit Sicherheit als o-Tolyltetrahydrochinazolin aufgefasst werden.

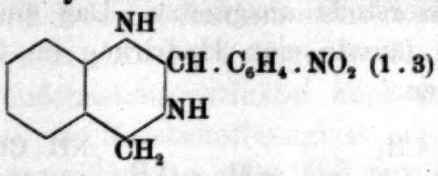
Formaldehyd und o-Amidobenzyl-o-anisidin.

Auch hier wird das Condensationsprodukt zunächst als Oel erhalten, welches jedoch nach einiger Zeit fest wird. Zur Reinigung wurde die Substanz mit Aether aufgenommen, und zu dieser Lösung einige Cubikcentimeter Alkohol hinzugefügt. Beim Verdunsten des Aethers setzten sich dann derbe, fast wasserhelle Krystalle ab, die unscharf bei 141°—142° schmolzen. Zum Umkrystallisiren erwies sich auch Ligroïn als geeignet. Der Körper löst sich leicht in Benzol und Chloroform, weniger in Aether und Alkohol. Verdünnte Schwefelsäure löst die Verbindung in der Kälte unter Abspaltung von Formaldehyd; beim Destilliren tritt Zersetzung ein. Die Verbindung ist o-Anisyltetrahydrochinazolin



	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
H	6,66	6,84 %
C	75,00	75,10 „ .

o-Amidobenzylamin und m-Nitrobenzaldehyd:



2-Metanitrophenyltetrahydrochinazolin.

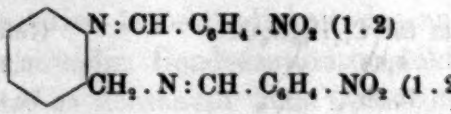
Die Base wird mit der für 1 Mol. berechneten Menge m-Nitrobenzaldehyd unter Zusatz der zur Lösung erforderlichen Quantität Alkohol kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das beim Erkalten, eventuell erst auf Zusatz von Wasser sich abscheidende Condensationsprodukt krystallisirt man am besten aus verdünntem Alkohol um und erhält dasselbe auf diese Weise in schwach gelb gefärbten, durchsichtigen Prismen, die bei 84°—85° schmelzen. Die Substanz wird mit Ausnahme von Ligroïn von den gebräuchlichen organischen Solventien sehr leicht aufgenommen; sie ist unlöslich in Wasser. — Durch verdünnte Mineralsäuren tritt bereits in der Kälte augenblicklich Zerfall in Base und Aldehyd ein.

0,1585 Grm. Substanz lieferten 22,6 Ccm. N bei 14° u. 744 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:
N	16,47	16,42 %

o-Amidobenzylamin und o-Nitrobenzaldehyd.

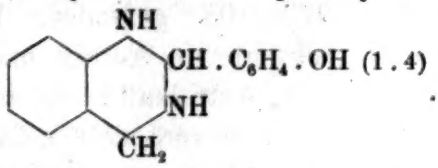
Die Condensation vollzieht sich unter denselben Bedingungen wie beim m-Nitrobenzaldehyd leicht und glatt. Aus der Reactionsflüssigkeit fiel beim Erkalten ein krystallinisches Produkt aus, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in schönen, glasglänzenden Säulen von gelber Farbe erhalten wurde. Die Krystalle sind leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Aether und Alkohol und fast unlöslich in Ligroïn; sie beginnen bei 125° zu erweichen und sind bei 128° vollkommen geschmolzen. Wie die Analyse zeigt, sind 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Diamin in Reaction getreten und kommt demgemäss der neuen Verbindung folgende Formel zu:



0,2011 Grm. Substanz gaben 0,0757 Grm. H_2O u. 0,04766 Grm. CO_2.
0,2613 Grm. Substanz gaben 33,2 Ccm. N bei 19° u. 752 Mm. B.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4O_4$:	Gefunden:
H	4,12	4,18 %
C	64,94	64,63 „
N	14,43	14,44 „.

o-Amidobenzylamin und p-Oxybenzaldehyd:



2-Paraoxyphenyltetrahydrochinazolin.

Bei diesem und dem folgenden Versuch konnte die Vereinigung zwischen Base und Aldehyd wiederum durch kurzes Erwärmen in alkoholischer Lösung bewerkstelligt werden. In vorliegendem Falle wird das Einwirkungsprodukt durch Zusatz von reichlich Wasser ausgefällt; man krystallisirt es am besten aus verdünntem Alkohol um und gewinnt so derbe, fast farblose Nadeln, die bei 167°—168° unter schwachem Blasenwerfen schmelzen. Der Körper wird von Aether und Ligroïn kaum gelöst, schwer von Benzol, Chloroform und heissem Wasser, leicht von Alkohol.

0,1857 Grm. Substanz lieferten 20,3 Ccm. N bei 17° u. 749 Mm B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N	12,39	12,50 %.

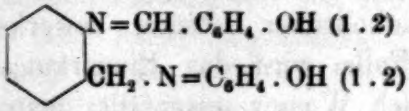
Das p-Oxyphenyltetrahydrochinazolin wird von verdünnten Mineralsäuren leicht und zwar unter gleichzeitiger Spaltung in Base und Aldehyd aufgenommen. Die Gegenwart der Hydroxylgruppe giebt sich durch die Löslichkeit in verdünnter Natronlauge zu erkennen.

Um zu sehen, ob vielleicht bei anderen Mengenverhältnissen zwischen Diaminbase und Aldehyd in vorliegendem Falle auch die Bildung einer Dibenzylidenverbindung möglich wäre, wurde der Condensationsversuch mit einem grossen Ueberschuss an Aldehyd wiederholt; jedoch auch in diesem Falle wurde ausschliesslich das Chinazolinderivat, natürlich neben unverändertem Aldehyd, in der Reactionsflüssigkeit vorgefunden.

o-Amidobenzylamin und Salicylaldehyd.

Die Reactionsflüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem gelben Brei, der aus feinen, verfilzten Nädelchen besteht.

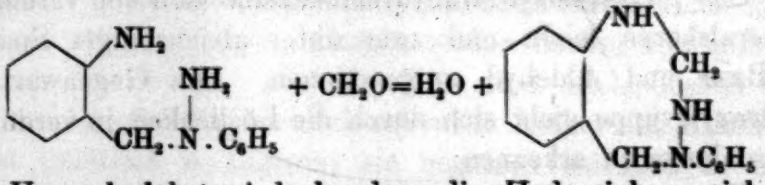
Aus Alkohol wie aus niedrig siedendem Ligroïn scheidet sich die Verbindung je nach der Concentration der Lösung in gelben, klaren Prismen oder seideglänzenden, intensiv gelben Nädelchen ab. Der Schmelzpunkt wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 107°—108° gefunden. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn. Der Körper wird von wässrigem Aetzalkali leicht aufgenommen und durch verdünnte Essigsäure unverändert gefällt. Bei Zusatz von Mineralsäuren macht sich bereits in der Kälte die eintretende Zerlegung der Verbindung an dem Geruch nach Salicylaldehyd erkennbar. — Der Analyse zufolge liegt die o-Dioxydibenzylidenverbindung des o-Amidobenzylamins



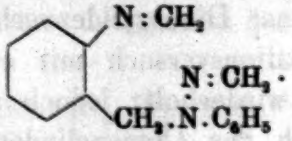
vor:

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
H	5,46	5,80 %
C	76,36	76,32 „
N	8,48	8,73 „.

Schliesslich wurde im Laufe dieser Untersuchung noch das Verhalten des Formaldehyds gegen o-Amidobenzylphenylhydrazin studirt, um zu prüfen, ob hier ähnlich wie durch Phosgen und Schwefelkohlenstoff[1]) ein siebengliedriger Ringcomplex im Sinne folgender Gleichung entstände:



Der Versuch lehrte jedoch, dass die Hydrazinbase sich mit 2 Mol. Aldehyd zu einer Dimethylenverbindung condensirt:



[1]) Ber. 27, 2897.

o-Amidobenzylphenylhydrazin wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, etwas alkoholisches Kali und Formaldehyd im Ueberschuss hinzugefügt, und die Lösung bis zum gelinden Aufkochen erwärmt. Beim Erkalten gewinnt man alsdann — eventuell ist der Zusatz einiger Tropfen Wasser erforderlich — das Reactionsprodukt gleich in krystallinischer Form. Hat man zu lange erhitzt, so fällt eine schmierige Masse aus. Die Krystallmasse wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bestand alsdann aus schwach röthlich gefärbten Prismen oder Nadeln, die bei 84° schmolzen. Die Substanz wird von Benzol am leichtesten aufgenommen, weniger von Aether und Alkohol, schwer von Ligroïn. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Formaldehyd. — Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die auf obige Dimethylenverbindung + 1 Mol. Krystallalkohol stimmen; thatsächlich erleidet auch die fein pulverisirte Substanz bei längerem Aufbewahren im evacuirten Exsiccator über conc. Schwefelsäure eine Veränderung unter Gewichtsabnahme, zugleich wird der Schmelzpunkt ein höherer.

1. 0,1833 Grm. Substanz gaben 0,1294 Grm. H_2O u. 0,4859 Grm. CO_2.
2. 0,150 Grm. Substanz gaben 0,1045 Grm. H_2O u. 0,398 Grm. CO_2.
3. 0,1964 Grm. Substanz gaben 26,6 Ccm. N bei 15° u. 730 Mm. B.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3+C_2H_6O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H	7,42	7,84	7,73 %	—
C	72,08	72,29	72,36 „	—
N	14,84	—	—	15,20 %.

Beitrag zur Erklärung der Sandmeyer'schen Reaction;

von

Johann Walter.

In Nr. 24 der Chemiker Zeitung (vom 21. März 1896) findet sich unter obigen Titel ein Referat — S. 70 — über eine Arbeit von E. Votoček aus der Listy chemiké 1896, 20, 1, in welchem angeführt ist, dass die Menge des Kupferchlorürs in genannter Reaction auf $^1/_{21}$ und $^1/_{28}$ Mol. auf 1 Mol. Amin beschränkt werden kann, ohne die Ausbeute an

Chlorbenzol, resp. m-Chlornitrobenzol wesentlich zu beeinträchtigen.

Diese Angabe veranlasst mich, hier einige Versuche mitzutheilen, die ich angestellt hatte, um den Verlauf der Sandmeyer'schen Reaction zu erklären oder eigentlich, um den Vorgang, wie ich mir ihn denke, zu beweisen. Meine Annahme dafür ist diese: das Kupferchlorür reducirt, wie z. B. Zinnchlorür, das Diazobenzolchlorid zu Phenylhydrazin, welches von dem gebildeten Kupferchlorid bei Gegenwart von Salzsäure zu Chlorbenzol oxydirt wird, unter Rückbildung von Kupferchlorür. Das Kupfer wirkt hierbei also wie in vielen andern Fällen als Sauerstoffüberträger, eine geringe Menge davon reicht aus, um eine viel grössere Menge der Diazoverbindung zu zersetzen. Warum beim Diazobenzol nicht schon eine Spur genügt, mag darin seinen Grund haben, dass einerseits der Uebergang in Phenol schon so leicht stattfindet und andererseits das gebildete ölige Chlorbenzol und besonders die Nebenprodukte das Kupfersalz einhüllen oder in unlösliche Verbindungen überführen; bei vielen Sulfosäuren sind sowohl die gebildeten Chlorsulfosäuren wie auch die Nebenprodukte leicht löslich, die Kupfersalze werden nicht eingehüllt oder als unlösliche Verbindungen ausgeschieden und es genügt daher hier oft eine minimale Menge derselben, wie Georg Tobias[1]) beobachtete.

Da die Möglichkeit des directen Nachweises von gebildetem Phenylhydrazin als Zwischenprodukt, bei der leichten Oxydirbarkeit desselben, nur wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatte, so versuchte ich zunächst, ob Phenylhydrazin hinlängliche Mengen Chlorbenzol zu liefern vermag; nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen liefern die Hydrazine durch Oxydation nur glatt die Kohlenwasserstoffe, so mit Kupfersulfat nach Baeyer[2]) und mit Eisenchlorid nach Zincke.[3]) Lässt man die Reaction in salzsaurer Lösung vor sich gehen, so bildet sich Chlorbenzol. Bei einem solchen Versuche kochte ich 36 Grm. Phenylhydrazin, 150 Ccm. Salzsäure und 100 Ccm. Wasser am Rückflusskühler — wobei keine vollständige Lösung eintrat — und liess langsam eine heisse Kupferchloridlösung, bereitet aus 340 Grm. Kupfervitriol, 170 Grm. Kochsalz in etwa 400 Ccm. Wasser, vom ausgeschiedenen Glaubersalz abgegossen, zutropfen; ich erhielt 16 Grm. Chlorbenzol. Hierbei könnte nun aber der Reactionsverlauf, obwohl die Ausbeute dagegen spricht, auch so sein, dass das Phenylhydrazin zu-

[1]) Ber. 23, 1629. [2]) Das. 18, 90. [3]) Das. S. 786.

nächst zu Diazobenzol oxydirt wird, wobei das Kupferchlorid in Chlorür übergeht und diese beiden, Diazobenzol und Kupferchlorür, dann wie gewöhnlich auf einander einwirken. Vom Eisenchlorür giebt Sandmeyer[1]) an, dass es mit Diazobenzol keine dem Kupferchlorür ähnliche Reaction giebt; geht daher die Oxydation des Phenylhydrazins zum Chlorbenzol auch mit Eisenchlorid, so wäre jenes Bedenken ausgeschlossen. Das ist der Fall; ich mischte 27 Grm. Phenylhydrazin mit 150 Ccm. Salzsäure und 100 Ccm. Wasser, gab 265 Grm. einer 30 procent. Lösung von Eisenchlorid zu, erwärmte auf dem Wasserbade, trieb mit Wasserdampf die gebildeten flüchtigen Substanzen über und liess dann unter fortdauerndem Dampfeinleiten noch 275 Grm. Eisenchloridlösung zutropfen; jeder Tropfen erzeugt ein Aufschäumen, die letzten circa 10 Ccm. wurden auf einmal eingelassen, es tritt kein Schäumen mehr ein, den Verbrauch ersieht man darnach als den berechneten. Die zweite Hälfte des Eisenchlorids kam auf diese Weise erst in viel verdünnterer Lösung zur Wirkung, da durch den Dampf ca. 1 Lit. Wasser zugeführt war und durch die gebildete Salzsäure die Concentration bei weitem nicht auf die ursprüngliche gebracht wurde; aber doch konnten neben Benzol 14 Grm. Chlorbenzol isolirt werden.

Obschon, wie ich oben erwähnte, nur geringe Aussicht vorhanden war, das Phenylhydrazin zu isoliren, da es wahrscheinlich schneller wieder oxydirt als gebildet wird, so stellte ich doch eine Anzahl Versuche in dieser Richtung an, aber resultatlos, wie auch mit der Sulfosäure. Für den Nachweis etwa gebildeten Phenylhydrazins bediente ich mich der Tartrazin-Reaction, die ich für ähnliche Zwecke empfehlen kann; man übergiesst etwas dioxyweinsaures Natron mit wenig Salzsäure, giebt von der zu prüfenden Flüssigkeit hinzu, lässt einige Stunden, am besten über Nacht stehen, die Lösung färbt sich hierbei schon gelb oder giebt Niederschlag, beides aber noch in verstärkterem Maasse, wenn man die Probe zunächst auf dem Wasserbade erwärmt, dann kurz kocht, um den Ueberschuss an Dioxyweinsäure zu zersetzen, hierauf noch etwa das gleiche Volumen der zu prüfenden Flüssigkeit hinzufügt und erwärmt, um die Phenylhydrazindioxyweinsäure in die Phenylosazondioxyweinsäure überzuführen.[2]) Mit einer Lösung von Phenylhydrazin von 1 : 1000 in Wasser erhält

[1]) Ber. 17, 1634.
[2]) J. H. Ziegler u. M. Locher, Ber. 20, 836.

man mit 2 × 10 Ccm. noch einen starken gelben Niederschlag, bei 1 : 10,000 und 2 × 2 Ccm. noch sehr deutliche Gelbfärbung, sowie gelbe Flöckchen nach einigen Stunden; bei Prüfung der Sulfosäure kann man mit ersterer Verdünnung eine starke Ausfärbung eines kleinen Flanellstreifens und selbst bei der Verdünnung von 1 : 10,000 mit 2 × 10 Ccm. eine satte Färbung eines kleineren Streifchens und mit 2 × 2 Ccm. dieser Lösung noch die einiger Wollfäden erzielen.

In gleicher Weise wie die Bildung des Chlorbenzols dürfte wohl auch jene des Brombenzols verlaufen; Versuche, dieses bei der Oxydation des Phenylhydrazins in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure nachzuweisen, habe ich nicht angestellt.

Jodbenzol benöthigt kein Kupfersalz, es bildet sich schon leicht beim Versetzen einer Diazobenzollösung mit Jodwasserstoffsäure oder einfach durch Zugiessen einer Jodkaliumlösung zu der mit überschüssiger Salzsäure bereiteten Diazolösung.[1]) Die Reactionsgleichung dafür wird gewöhnlich in folgender Weise formulirt:

$$C_6H_5N.N.HCl + HJ = C_6H_5J + N_2 + HCl.$$

Sollte nicht aber auch hierbei die Jodwasserstoffsäure das Diazobenzol zunächst zu Phenylhydrazin reduciren und dieses dann durch das überschüssige Jod zu Jodbenzol oxydirt werden, wie es E. von Meyer[2]) nachwies? Der Verlauf der Reaction wäre dann durch folgende Phasen gegeben:

1. $C_6H_5N.N.Cl + 4HJ = C_6H_5NH.NH_2.HCl + 4J.$
2. $C_6H_5NH.NH_2.HCl + 4J = C_6H_5J + 3HJ + HCl + N_2$

und es würde sich damit erklären, warum Chlor- und Bromwasserstoffsäure der Jodwasserstoffsäure nicht analog wirken; sie besitzen eben nicht die stark reducirende Eigenschaft der letzteren.

In ähnlicher Weise, wie die Bildung des Chlorbenzols, dürfte auch die des Benzonitrils aus dem Diazobenzol erfolgen.

Basel, im März 1896.

---

[1]) Sandmeyer, Ber. 17, 1634.

[2]) Dies. Journ. [2] 36, 115—116; Ber. 20. Ref. S. 552.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Aldehyde;

von

G. Ponzio.

In einer im vorigen Jahre veröffentlichten Abhandlung[1]) haben Hr. Prof. Fileti und ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone von der Formel

$$CH_3—CO—CH_2—R$$[2])

das Isonitrosoketon entsteht, welches sich theils in α-Diketon und Hydroxylamin spaltet, theils in Dinitrokohlenwasserstoff sich umwandelt.

Ich habe mir jetzt vorgenommen, die Aldehyde in derselben Richtung zu untersuchen, um zu sehen, ob dieselben das gleiche Verhalten wie Ketone zeigen, indem zuerst Isonitrosoaldehyde entstehen, welche weiter Ketoaldehyde und die ein Kohlenstoffatom weniger enthaltenden Dinitrokohlenwasserstoffe liefern:

$$R—C(NOH)—CHO \begin{cases} \nearrow R—CO—CHO \\ \searrow R—CH(NO_2)_2 \end{cases}$$

Die Reaction scheint wirklich in dieser Richtung zu verlaufen, und in der That, obwohl ich beim Arbeiten weder die Isonitrosoverbindung, noch den Ketoaldehyd (welcher unter jenen Bedingungen nicht existenzfähig ist) gefunden habe, erhielt ich doch immer, neben der von der Oxydation des Aldehyds herrührende Fettsäure, Hydroxylamin und Dinitrokohlenwasserstoff.

Oenanthaldehyd.[3]) — Durch Kochen von 5 Grm. Aldehyd mit 20 Grm. 20procent. Salpetersäure ($d = 1{,}12$) am Rückflusskühler findet eine sehr ruhige Reaction statt, und nach einer Stunde kann man durch Hinzufügen von Wasser die Säureflüssigkeit (in welcher die Anwesenheit von Hydroxylamin

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 498.

[2]) Die Versuche mit den anderen Ketonen sind im Gange.

[3]) Die Einwirkung von Salpetersäure auf Oenanthol ist schon von Hell und Kitrosky, aber unter anderem Gesichtspunkte studirt worden.

nachweisbar ist) von dem obenstehenden Oel abscheiden, welches nach Behandlung mit Kaliumcarbonat mit Aether extrahirt wird, um den unangegriffenen zurückgebliebenen Aldehyd zu entfernen.[1]) Die alkalische Lösung, in geeigneter Weise auf dem Wasserbade concentrirt, lässt beim Erkalten den grössten Theil des Kaliumdinitrohexans abscheiden, während in der Lösung das Salz von Heptylsäure hinterbleibt. Letzteres wurde durch Ueberführung in das Calciumsalz charakterisirt, und dieses aus Alkohol krystallisirt.

	Berechnet für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,66	5,30 %
Ca	12,66	12,92 „.

Das Kaliumdinitrohexan macht ca. 4% des angewandten Aldehyds aus und wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen erhalten.

	Berechnet für $C_6H_{11}KN_2O_4$:	Gefunden:
K	18,22	18,30 %.

Isovaleraldehyd. Man operirt in derselben Weise wie mit Oenanthol, nur soll die Dauer der Erwärmung etwas kürzer sein; das Hydroxylamin bildet sich auch in diesem Falle in ziemlich grosser Menge. Das Kaliumsalz des Dinitrokohlenwasserstoffs konnte ich nicht analysiren, da beim Concentriren seiner Lösung auf dem Wasserbade Zersetzung stattfand.

Isobutyraldehyd. — Das Verhalten von normalem Butyraldehyd gegen Salpetersäure ist schon von Chancel[2]) studirt worden, welcher die Entstehung von Dinitropropan beobachtete. Um über die Art der Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyde meine Ansicht noch mehr zu bestätigen, habe ich auch den Isobutyraldehyd in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen in der Meinung, dass letzterer, welcher keine mit der Aldehydgruppe gebundene CH_2-Gruppe enthält, keinen Dinitrokohlenwasserstoff hätte liefern sollen; der Versuch gab in der That negative Resultate.

Turin, Universitätslaboratorium, Februar 1896.

---

[1]) Den Oenanthaldehyd habe ich als Oxim charakterisirt, welches bei 57°—58° schmilzt und nicht bei 50°, wie Westemberg angab. (Ber. **16**, 2992.)

[2]) Compt. rend. **20**, 865.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

VIII. R. Walter: Ueber Reductionen mittelst Phenylhydrazin.

Ueber die reducirende Kraft des Phenylhydracins sind schon vielfache Beobachtungen gemacht worden. Sehr beständig gegen Reductionsmittel im Allgemeinen, ist Phenylhydrazin dagegen sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel. Dieses Verhalten theilen ohne Zweifel alle primären Hydrazine und natürlicher Weise Hydrazin selbst.

Quecksilberoxyd oxydirt eine Phenylhydrazinsulfatlösung zu Diazobenzolsalz[1]), freies Phenylhydrazin wird in ätherischer Lösung durch dieses Mittel dagegen zerlegt in Anilin unter gleichzeitiger Entbindung von Stickstoff und Bildung von Quecksilberdiphenyl.[2])

Besonders leicht greift Fehling'sche Lösung das Phenylhydrazinmolekül an[3]), auch Jod ist von stark oxydirender Wirkung[4]), leicht wirken auch warme Lösungen von Kupfersulfat und Eisenchlorid, wobei unter geeigneten Bedingungen aller Stickstoff gasförmig entwickelt wird und der dem Hydrazin entsprechende Kohlenwasserstoff entsteht.[5]) Auch Wasserstoffsuperoxyd bildet aus Phenylhydrazin Benzol neben Diazobenzolimid.[6]) In gleicher Weise wirken Nitrosoverbindungen[7]) und, wie wir sehen werden, auch allgemein Nitrokörper, indem bei ersteren, je nach den Versuchsbedingungen, Reductionsprodukte verschiedener Art, bei letzteren wesentlich nur die entspre-

---

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. **190**, 99.

[2]) E. Fischer, das. **199**, 320. [3]) E. Fischer, das.

[4]) E. von Meyer, dies. Journ. [2] **36**, 115. Vergl. auch E. Fischer, Ann. Chem. **190**, 145.

[5]) Baeyer, vergl. Haller, Ber. **18**, 90 u. 92. — Zincke, das. S. 786. — Gallinek u. v. Richter, das. S. 3177. — Strache, Monatsh. **12**, 524. — Strache u. Kitt, das. **13**, 316.

[6]) Wurster, Ber. **20**, 2633.

[7]) O. Fischer u. Wacker, Ber. **21**, 2609 u. **22**, 622. — Barr, das. **20**, 1497.

chenden Amine erzeugt werden. Verschiedenartig ist das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Chinone; die Naphtochinone und Phenanthrenchinon reagiren normal unter Bildung der Hydrazone, dagegen vermögen sich die Chinone der Benzolreihe nicht mit Phenylhydrazin zu binden, sondern werden durch dasselbe nur reducirt.[1]) Diese letzteren Beobachtungen dürften mit zu den ältesten zu rechnen sein, in denen die directe Reductionswirkung des Phenylhydrazins constatirt wurde. Bei diesen Vorgängen können als erste resultirende Produkte der Oxydation des Phenylhydrazins wohl Diazoverbindungen angenommen werden, die weiterhin in Kohlenwasserstoff und Stickstoff zerfallen. Auf eine primär eintretende Oxydation zu Diazoverbindungen führt man auch die Möglichkeit zurück, den Hydrazinrest gegen Halogene oder Cyan austauschen zu können; die hierzu benutzten Methoden sind ganz analog denjenigen, welchen die Diazoverbindungen zu gleichen Zwecken unterworfen werden.[2]) Auffallend bleibt allerdings immerhin, dass bei der Einwirkung von Fehling'scher Lösung, selbst wenn solche unter Kühlhaltung des Reactionsgemisches durchgeführt wird, kein Diazobenzol als Zwischenprodukt festgehalten werden kann, sondern eine directe Weiterzersetzung unter Stickstoffabgabe beobachtet wird. Andererseits ist in der That nachgewiesen, dass durch vorsichtige Oxydation mit Quecksilberoxyd Phenylhydrazinsulfat theilweise in Diazobenzolsulfat übergeführt werden kann.[3]) Ob dieser theilweisen Erzielung eines Diazobenzolsalzes eine apodictische Beweisführung innewohnt dafür, dass als Oxydationszwischenprodukte bei diesen Vorgängen nun durchweg Diazoverbindungen angenommen werden müssen, möge dahingestellt bleiben.

Bei der Beurtheilung der Frage, ob die zwei Wasserstoffatome der Amidgruppe oder eines der Amidgruppe und das des Imids der Reaction unterliegen, wird man sich den letzteren Fall als den wahrscheinlicheren vorstellen müssen; obgleich secundäre Hydrazine bei stärkerer Oxydation unter Stickstoffentwicklung secundäre Amine bilden[4]) — bei vorsich-

[1]) Ber. 18, 786.
[2]) Gattermann u. Hölzle, Ber. 25, 1074.
[3]) E. Fischer, Ann. Chem. 190, 99. [4]) E. Fischer, das. S. 182.

tiger Oxydation geben sie Tetrazone; Fehling'sche Lösung wird von ihnen erst in der Wärme reducirt — überwiegt diesem Umstande gegenüber doch die verhältnissmässig viel leichtere Oxydirbarkeit der symmetrisch substituirten Hydrazine; so reducirt symmetrisches Aethylphenylhydrazin Fehling'sche Lösung viel leichter, als das unsymmetrische Derivat, und durch Quecksilberoxyd entsteht aus ihm glatt Azophenyläthyl. Diese Betrachtung würde freilich zur Schlussfolgerung führen, dass nicht Diazobenzol, sondern Diazobenzolhydrür als Oxydationsprodukt anzusehen ist. Wäre dem so, so würde ferner geschlossen werden müssen, dass dem Diazobenzolhydrür eine sehr grosse Zersetzlichkeit eigen ist — es wäre demnach wenig Aussicht vorhanden, einen solchen Körper darzustellen, resp. zu isoliren.

Während man in den erwähnten Fällen, in denen Sauerstoff als das das Phenylhydrazinmolekül zerstörende Mittel anzusehen ist, höchstens über die eigentliche Natur des Zwischenproduktes in Zweifel sein kann, geben andere, noch zu erwähnende Umsetzungen, in denen dieses Mittel fehlt und bei denen dennoch und gleichfalls ein Zerfall des Phenylhydrazins in Kohlenwasserstoff und Stickstoff eintritt, nicht den geringsten Anhalt, wie und weshalb dieser Vorgang vor sich geht. Diese Fälle werden späterhin beschrieben werden. Es zählt hierunter die Zersetzung des Phenylhydrazins bei Gegenwart von Säuren, der Selbstzerfall desselben bei ca. 300° in Benzol, Anilin, Ammoniak und Stickstoff und vor allem der Umstand, dass Phenylhydrazin bei verhältnissmässig niederer Temperatur Azoverbindungen leicht zu reduciren vermag, während es selbst dabei in Benzol und Stickstoff zerfällt. Diese letzte Reaction bildet zweifelsohne ein Unicum in der chemischen Litteratur. Als erste Angriffsphase kann man sich nur eine Addition an die ungesättigte Stickstoffbindung des Azobenzols denken: eine Vorstellung, die durch keinen analogen Fall Bekräftigung findet und die nach unseren structurchemischen Begriffen geradezu unnatürlich erscheint. Trotzdem dürfte sich eine andere Erklärungsweise kaum heranziehen lassen. Weshalb nun nach der Addition des Phenylhydrazins das Molekül desselben gesprengt wird, dafür fehlt jegliche Unterlage.

Theoretischer Theil.

Den Ausgangspunkt der im experimentellen Theil dieser Abhandlung beschriebenen Untersuchungen bildete die gelegentliche Beobachtung, dass Phenylhydrazin auf Azobenzol unter Bildung von Hydrazobenzol einwirkt. Nachdem bei mehreren, ähnlich zusammengesetzten Körpern, wie Amidoazobenzol, Diazoamidobenzol etc. ein analog leichter Eingriff des Phenylhydrazins constatirt worden war, wurden die Versuche auf sauerstoffhaltige Verbindungen übertragen und naturgemäss die Nitro- und Nitrosokörper in ihrem Verhalten geprüft. Sowohl aromatische, wie auch aliphatische Verbindungen dieser Art wurden zur Untersuchung herangezogen, auch Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen, wie Formylanilin, resp. Formylphenylhydrazin, wurden in ihren Umsetzungsmöglichkeiten studirt. Nachdem die Versuche dieser Art theils wenig befriedigend, theils rein negativ verlaufen waren, wurde die Widerstandsfähigkeit der doppelten Kohlenstoff-Kohlenstoffverkettung und der Kohlenstoff-Stickstoffbindung erprobt. Als Körper letzterer Art wurden Hydrazone gewählt, und als die Unangreifbarkeit dieser Körper durch Phenylhydrazin festgestellt worden war, wurden Hydrazone von Nitrobenzaldehyden der Reduction unterworfen und Hydrazone der entsprechenden Amidobenzaldehyde gewonnen. Nicht reductionsfähig, aber in anderer Art angreifbar erwiesen sich die Amidine. Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde die leichte Gewinnung der Methenylamidine aus Aminen und Orthoameisensäureäther gefunden und diese Methode zur Darstellung einiger, bis jetzt noch nicht bekannter Körper dieser Klasse ausgenutzt. Ganz ähnlich wie die Amidine verhält sich Thiocarbanilid.

Die aromatischen Nitrokörper werden durchweg leicht und glatt in die entsprechenden Amine verwandelt. Schon beim Zusammengiessen von nur leicht gefärbtem Nitrobenzol und reinem Phenylhydrazin tritt momentan eine dunkelbraune Färbung auf; schon diese äusserliche Erscheinung deutet auf einen inneren chemischen Vorgang untergeordneter Art, der wohl in der Addition des Hydrazins an die Nitrogruppe bestehen dürfte. Der Reductionsvorgang selbst, der durchweg erst bei erhöhter

Temperatur eintritt — obgleich auch häufig schon bei Wasserbadtemperatur eine gleichmässige, wenn auch langsame Stickstoffentwicklung die vor sich gehende Einwirkung erkennen lässt — verläuft unter allen Umständen nur unter Entstehung von Aminen, entsprechend der Gleichung:

$$R.NO_2 + 3C_6H_5NH.NH_2 = R.NH_2 + 3C_6H_6 + 2H_2O + 6N.$$

Die Ausbeute an Amin ist meistens sehr gut, häufig quantitativ und giebt die Menge des auftretenden Stickstoffs, die leicht volumetrisch zu bestimmen ist — sofern in geeigneten Autoclaven gearbeitet werden kann — einen Anhaltspunkt, wie weit die Operation vorgeschritten ist. Auch bei grösseren Ansätzen wurde fast immer ein der theoretisch verlangten Menge entsprechendes Volumen Stickstoff aufgefangen. Modificirt wird der Verlauf der Zersetzung des Phenylhydrazins durch anwesende saure Gruppen innerhalb des zu reducirenden Nitrokörpers, indem durch diese ebenfalls eine bestimmte Menge des Phenylhydrazins unter Bildung von Ammoniak zerlegt wird. Diese Verhältnisse wurden bei der Reduction von Nitrophenolen erkannt, sie wiederholten sich bei der Reduction von Nitrobenzoësäure.

Bei Verwendung von weniger als 3 Mol. Phenylhydrazin auf eine Nitrogruppe hätte man bei der Reduction die Erzielung von Zwischenstufen zwischen Nitroverbindungen und Aminen erhoffen können. Allein Azoxykörper, Hydroxylamine oder Azoverbindungen konnten von mir nicht erhalten werden, obgleich die Versuchsbedingungen sowohl nach Mengenverhältnissen der auf einander wirkenden Ingredienzien als nach verwendeten Temperaturhöhen in der verschiedensten Weise geändert wurden. Nur einmal wurde das Auftreten einer sehr geringen Menge einer neutralen Substanz beobachtet, die aber wegen der Geringfügigkeit des vorhanden Materials einer genaueren Untersuchung nicht unterzogen werden konnte. Dieses Factum der nur eindeutigen Reduction dürfte seine Erklärung in dem Umstande finden, dass Azoxy-, Hydroxylamin- und Azoverbindungen leichter durch Phenylhydrazin angreifbar sind, als die Nitrokörper selbst. Im Einklang hiermit steht, dass in Dinitroverbindungen glatt sowohl die eine, als auch beide Nitrogruppen in die Amidogruppe verwandelt werden können.

Auf diese Weise wurde m-Dinitrobenzol sowohl zu m-Nitro-

anilin als auch zu Phenylendiamin reducirt. Sehr bemerkenswerth erscheint mir, dass bei dem Ansatz von 1 Mol. Dinitrobenzol mit 3 Mol. Phenylhydrazin wesentlich nur die Entstehung von Nitroanilin, aber nicht auch das gleichzeitige Auftreten von entsprechenden Mengen des Diamins beobachtet werden konnte.

Wesentlich complicirter verläuft die Einwirkung von Phenylhydrazin auf aliphatische Nitrokörper; der Untersuchung unterlagen Nitromethan, Nitroäthan, sowie Aethylnitrat. Nachdem ein Vorversuch mit letzterem Körper ohne Unfall verlaufen war und dieser Ansatz das Vorhandensein von entstandenem Acetophenon im Reactionsgemisch erkennen liess — daneben hatte sich Stickstoff, wenig freies Ammoniak, auffallend wenig Benzol, reichlich aber salpetersaures Ammoniak und viel Anilin gebildet — wurde ein weiterer Ansatz mit 15 Grm. Salpetersäureester und 30 Grm. Phenylhydrazin gewagt. Leider kam diesmal das Reactionsgemisch im Autoclaven, der auf 200 Atmosphären Druck geprüft war, zur inneren Explosion, wodurch der Autoclave aufgesprengt und das ganze Laboratoriumsgebäude erschüttert wurde. Nach dieser übeln Erfahrung wurde ein weiterer Versuch nicht wiederholt.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitroäthan ergab insofern anormale Resultate, als Aethylamin nicht entstand. Als Reactionsprodukte konnten Wasser, Benzol, Anilin und viel Ammoniak nachgewiesen werden. In welcher Weise aber das Aethylradical verbraucht wurde, konnte nicht eruirt werden. Nitromethan verhielt sich dem Nitroäthan ganz gleich.

Interessanter gestalteten sich die Versuche mit aromatischen Nitrosoverbindungen. Es wurden sowohl Nitrosoamine als auch im Kern substituirte Nitrosoverbindungen, darunter Nitrosobenzol selbst, der Reduction unterworfen. Nachdem ich dieses Kapitel in Arbeit genommen hatte, bemerkte ich, dass O. Fischer über das gleiche Gebiet schon eine Notiz veröffentlicht hatte.[1]) Ich beschränkte mich daher darauf, einige in dieser Veröffentlichung angegebene Versuche zu wiederholen, um die Reaction kennen zu lernen. Meine Ergebnisse decken sich zum grössten Theil mit denen, die in der

[1]) O. Fischer u. Wacker, Ber. 21, 2609.

vorhandenen Litteratur angegeben sind. Bei der Reduction von Nitrosodimethylanilin treten in gewisser Menge Dimethylphenylendiamin auf, daneben aber auch Azo- und Azoxydimethylanilin und ferner interessante Diazoverbindungen. Es spielen allerdings bei diesen Processen nicht allein die Reactionsbedingungen eine grosse Rolle, sondern die Ergebnisse der Ansätze werden ebenfalls von der mehr oder weniger grossen Reinheit der verwendeten Nitrosokörper stark beeinflusst. So konnte ich beobachten, dass bei der Verwendung eines noch nicht absolut reinen Nitrosodiphenylamins die Reaction äusserst stürmisch verlief unter Entbindung von viel Stickoxydul. In wie weit dieses mit Stickstoff vermischt war, wurde nicht untersucht, auf jeden Fall entzündete sich ein glimmender Holzspahn in dem Gemisch genau so, als ob nur reines Stickoxydul vorläge. Zu gleicher Zeit war Diphenylamin zurückgebildet worden. Andererseits ging gelegentlich die Einwirkung selbst bei Wasserbadtemperatur nur langsam vor sich. Je nach dem eingehaltenen Verfahren entstehen auch bei Nitrosodiphenylamin verschiedene Substanzen, wie schon O. Fischer angiebt. In saurer Lösung bildet sich ein Diazokörper („Benzoldiazonitrosodiphenylamin"), in neutraler Lösung dagegen Azoxydiphenylamin und Diphenylphenylendiamin, in beiden Fällen aber tritt nebenher Amidodiphenylamin auf.

Nicht weniger interessant sind die Verhältnisse bei Nitrosobenzol. Baeyer hatte schon frühzeitig gefunden, dass Nitrosobenzol und Anilin ziemlich leicht Azobenzol erzeugen.[1]) Da nach meiner Anschauung die Diazoamidoverbindungen möglicher Weise als symmetrisch constituirt anzunehmen sind[2]), so konnte auf Grund dieser Ansicht die Möglichkeit nicht von der Hand gewiesen werden, dass aus Nitrosobenzol und Phenylhydrazin ein mit dem bis jetzt bekannten Diazoamidokörper isomeres Diazoamidobenzol entstehen könnte. Nitrosobenzol wirkt thatsächlich auf Phenylhydrazin äusserst kräftig ein, selbst bei starker Abkühlung findet dabei noch lebhafte Gasentwicklung statt. Lässt man die Reaction mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin vor sich gehen, so tritt als Reactionsprodukt

[1]) Baeyer, Ber. 7, 1638.
[2]) Walther, dies. Journ. [2] 51, 528 u. 581.

Anilin auf[1]), andererseits ist von mir auch ein gelbes, leicht lösliches Reactionsprodukt erhalten worden, über welches ich nicht im Zweifel bin, dass es das so interessante Diazooxyamidobenzol, $C_6H_5N=N.N(OH).C_6H_5$ vorstellt, wie es späterhin von Bamberger mit derselben Reaction erzielt und rein dargestellt wurde.[2]) Ich selbst hatte den Körper, wegen dessen geringen Menge, keiner genaueren Untersuchung unterworfen. Ich möchte hier trotzdem nicht unterlassen, die einschlägige Stelle meiner damaligen Veröffentlichung wörtlich zu wiederholen: „Versuche, die mit Nitrosobenzol und Phenylhydrazin angestellt wurden, lassen eine sehr lebhafte Einwirkung erkennen; da jedoch bei diesen Ansätzen theils sehr stürmische, theils mässige Stickstoffentwicklung zu constatiren war, so bin ich geneigt, das erhaltene, gelb aussehende, leicht lösliche Reactionsprodukt für secundärer Natur zu halten.“[3])

Von anderer Seite ist bei der Behandlung von Nitrosobenzol mit Phenylhydrazin das Auftreten von Azobenzol beobachtet worden.[4])

Ob sich eine directe Synthese isomerer Diazoamidokörper in der angedeuteten Weise noch ermöglichen lassen wird, ist zwar nicht absolut ausgeschlossen, aber doch unwahrscheinlich geworden.

Nachdem so die reducirende Kraft des Phenylhydrazins als ziemlich gross erkannt worden war, wurde versucht, mit ihrer Hülfe aus Formylphenylhydrazin das symmetrische Methylphenylhydrazin zu gewinnen. Das Resultat war negativer Natur. In gleicher Weise zeigten sich doppelte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen als nicht reductionsfähig. Zu einem diesbezüglichen Versuch war das Phenylhydrazid der Zimmtsäure gewählt worden. Auch der Complex C=N, wie solchen die Hydrazone enthalten, erwies sich als nicht angreifbar. Aber auf Grund dieses Umstandes war es ermöglicht, die Hydrazone der Nitrobenzaldehyde in solche der Amidobenzaldehyde zu verwandeln. Gerade bei dieser Gelegenheit erprobte sich die Reduction dieser Nitroverbindungen mittelst Phenylhydrazin als ganz besonders brauchbar und ergiebig:

[1]) Walther, dies. Journ. [2] 52, 144.
[2]) Bamberger, Ber. 29, 102.
[3]) Walther, dies. Journ. [2] 51, 584.
[4]) Mills, Ber. 28, Ref. 982.

wegen der Schwerlöslichkeit der Amidobenzylidenphenylhydrazone in wenig Benzol war der Autoclavenraum nach Beendigung der Reaction durchsetzt von einer schwach gelben, festen Krystallmasse, die, mit Benzol nachgewaschen und auf dem Thonteller abgesaugt, sich als sehr leicht zu reinigen ergab.

Werden Amidine, die ja ebenfalls eine C=N-Gruppe enthalten, mit Phenylhydrazin behandelt, so tritt vor allem an Stelle des einen Basenrestes ein Phenylhydrazinrest unter Bildung gemischter Amidine ein, welche äusserst empfindlich sind und selbst beim Stehenlassen im Exsiccator nach längerer Zeit verharzen, wahrscheinlich unter Uebergang in formazylartige Körper. Bei erhöhter Temperatur wirkt Phenylhydrazin geradezu stürmisch auf die Amidine ein, es entwickelt sich dabei reichlich Ammoniak, freilich tritt zugleich eine solche Verharzung des Gemisches ein, dass es nicht gelang, einen neuen Körper in fassbarer Form und nöthiger Menge zu isoliren.

Wenig instructiv war auch die Behandlung von Thiocarbanilid mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen beider Substanzen in alkoholischer oder essigsaurer Lösung bildet sich ziemlich glatt das Diphenylthiosemicarbazid, das E. Fischer aus Phenylsenföl und Phenylhydrazin dargestellt hat.[1]) Wird dieses Thiosemicarbazid mit weiterem Phenylhydrazin im Autoclaven auf 160°—170° erhitzt, so tritt zwar verhältnissmässig viel Stickstoff, reichlich Anilin und wenig Ammoniak auf, daneben verläuft aber auch die Bildung von Schmieren, die den widerlichen Geruch des technischen, aus Diazobenzol mit Bisulfit gewonnenen Phenylhydrazins besitzen.

Die interessanteste Reduction, die mit Phenylhydrazin erreicht wurde, ist die des Azobenzols zu Hydrazobenzol, des Amidoazobenzols zu Phenylendiamin und Anilin und des Diazobenzols zu Phenylhydrazin und Anilin. Der Vorgang lässt sich in einfacher Weise formuliren. 1. Für Azobenzol:

$$R.N{=}N.R_1 + C_6H_5NH.NH_2 = R.NH.NH.C_6H_5 + C_6H_6 + 2N.$$

2. Für Amidoazobenzol und Diazoamidobenzol:

$$C_6H_5N{=}N.C_6H_4NH_2 + 2C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_5NH_2 + 2C_6H_6 + 4N,$$

$$C_6H_5N{=}N.NHC_6H_5 + 2C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH.NH_2 + 2C_6H_6 + 4N.$$

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. 190, 122.

Während bei der Behandlung von Azobenzol mit Phenylhydrazin das Zwischenprodukt, Hydrazobenzol, bequem festgehalten werden konnte, da es nur allein als Reductionsprodukt entsteht, und Phenylhydrazin auf Hydrazobenzol weiterhin nur schwierig einwirkt, konnte andererseits bei der Verarbeitung von Amidoazobenzol und Diazoamidobenzol das Auftreten der entsprechenden Zwischenkörper nicht beobachtet werden, im Gegentheil blieb, wenn 1 Mol. Amidoazobenzol mit 1 Mol. Phenylhydrazin behandelt wurde, ein aliquoter Theil des Azokörpers unverändert, während der andere Theil direct zum Endprodukt, nämlich Phenylendiamin und Anilin reducirt wurde. Dieses verschiedene Verhalten der zwei Azoverbindungen ist merkwürdig; ob es gerechtfertigt ist, den Grund dazu mit dem Umstand in Verbindung zu bringen, dass im Amidoazobenzol die Azogruppe genetisch auf einen Diazokörper zurückzuführen ist, während im Azobenzol eine „wahre" Azoverbindung vorliegt, möge dahin gestellt bleiben, auf jeden Fall ist der Zerfall des Phenylhydrazins in diesen Ansätzen, der schon bei mässiger Erhitzung des Reactionsgemisches eintritt und geradezu quantitativ verläuft, äusserst merkwürdig.

Zum Schluss sei noch des Selbstzerfalls des Phenylhydrazinchlorhydrats bei erhöhter Temperatur und desjenigen des freien Phenylhydrazins Erwähnung gethan. Freies Phenylhydrazin, im Autoclaven auf 300° erhitzt, liefert unter Entbindung der theoretischen Menge Stickstoff Benzol, Anilin und Ammoniak, gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_6 + C_6H_5NH_2 + NH_3 + 2N.$$

Experimenteller Theil.

1. Anilin aus Nitrobenzol.

Werden 3 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Nitrobenzol vermischt, so ist sofort ein dunkelrothbraunrother Farbenumschlag der ursprünglich hell gefärbten Ingredienzien zu beobachten. Beim Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade ist nur eine geringfügige Einwirkung zu constatiren, die sich durch eine sehr schwache Gasentwicklung documentirt. Sie wird lebhafter beim höheren Erhitzen, freilich wird das

Auftreten von sich ausscheidendem Wasser recht lästig. Es erweist sich daher praktisch, den Ansatz, welcher einige Zeit über einer freien Flamme bei nicht allzu hoher Temperatur erhitzt worden ist, in einen Autoclaven [1]) einzufüllen und dann bei einer Temperatur von ca. 200° weiter zu erhitzen. Ein sofortiges Benutzen des Autoclaven ist insofern nicht angängig, als bei vielen Ansätzen zur Reduction der Nitroverbindungen oder auch Azokörper die Erhöhung der Temperatur des Gemisches durch die frei werdende Reactionswärme gefährlich werden kann; eine directe Benutzung des Autoclaven, die allerdings sehr praktisch und einfach ist, ist von Fall zu Fall zu entscheiden, ein Vorversuch im Probirröhrchen wird sofort die Beantwortung der Frage ergeben.

Nach 4—5stündigem Erhitzen auf 200° wird nach Abkühlung des Einschlussrohres der freigewordene Stickstoff abgelassen, und der flüssige Autoclaveninhalt der Destillation unterworfen. Zuerst geht Benzol und Wasser über, dann steigt das Thermometer alsbald auf den Siedepunkt des Anilins, der sich constant erhält, bis nur noch geringe Mengen eines Rückstandes im Fractionskolben vorhanden sind. Schon der glatte Verlauf der Destillation zeigt an, dass Nebenprodukte in grösserer Menge nicht entstanden sein können.

Das Anilin giebt sich durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen, der stimmende Siedep. 182° und die Chlorkalkprobe lassen keinen Zweifel an der Identität zu, die durch die Gewinnung von Acetanilid vom Schmelzp. 112° absolut sicher gestellt wird.

Bei Verwendung von weniger als 3 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Nitrobenzol verläuft der Versuch in ganz gleicher Weise; es entsteht kein Zwischenprodukt zwischen Nitrokörper und Amin. In solchen Fällen bleibt stets der Ueberschuss der Nitroverbindung intakt. Nur einmal konnte ich bei den verschiedenartig durchgeführten Ansätzen das Auftreten einer neutralen, indifferenten, gelb aussehenden Substanz bemerken, die vielleicht als Azoverbindung anzusprechen war. Wegen der Geringfügigkeit der erhaltenen Menge dieser Substanz

[1]) Der in neuerer Zeit von Dr. A. Pfungst, Frankfurt a. M., in den Handel gebrachte Autoclave aus Aluminiumbronce ist äusserst praktisch und brauchbar.

konnte eine halbwegs zum Ziel führende Reinigung nicht durchgeführt werden. Sie blieb als halbfeste Masse zurück, als das fractionirte Anilin — mit dem sie also bei der Destillation mit übergerissen worden war — in Salzsäure gelöst wurde.

2. o-Toluidin aus o-Nitrotoluol.

Das Verfahren zur Gewinnung von o-Toluidin correspondirt vollkommen mit dem, welches bei der Darstellung von Anilin eingehalten wurde. Die Mischung beider Substanzen, die ziemlich dunkel aussieht, wurde erst vorsichtig bis zum Sieden erhitzt und dann 4—5 Stunden lang im Autoclaven auf über 200° gehalten. Die Destillation des Rohrinhalts ergab einen Uebergang von Wasser und Benzol, worauf ziemlich einheitlich das gebildete Toluidin folgte: Siedep. 197°. Zur Identificirung des Produktes wurde aus ihm durch eine Behandlung mit Essigsäureanhydrid des Acetylderivat gewonnen. Das Acettoluid krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, weissen, langen Nadeln, die den Schmelzp. 109° besitzen.

3. p-Toluidin aus p-Nitrotoluol.

Auch bei dieser Reduction ist vorheriges Erhitzen über freier Flamme geboten, damit man den Gang der Operation in der Hand behält, bevor man im Autoclaven für 5 Stunden auf über 200° erwärmt. Der Autoclaveninhalt wird alsdann durch Destillation vom Benzol und Wasser befreit, der Rückstand zur ersten Reinigung ebenfalls fractionirt, dann mehrmals aus heissem Ligroïn umkrystallisirt: Blättchen vom Schmelzp. 45°. Das Acetylderivat krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 147°.

Nach dem gleich glatten Verlauf der Reductionen der ortho- und para-substituirten Nitroverbindung des Toluols konnte man wohl annehmen, dass auch die Nitrogruppe in der Metastellung einer ebenso leichten Angreifbarkeit unterliegen würde. Da aber die weitere Bearbeitung einer Mononitroverbindung kein grösseres Interesse erwecken konnte, so wurde dieser ergänzende Versuch unterlassen.

4. m-Nitroanilin aus m-Dinitrobenzol.

Die Hereinziehung eines Dinitrokörpers in die Versuchsreihe erschien insofern lohnend, als es sich um die Beantwortung der

Frage handelte, ob unter den vorliegenden Verhältnissen auch die Reduction nur einer einzigen Nitrogruppe erreichbar sein würde. Der Verlauf der Reaction entschied im bejahenden Sinne; bei Verwendung von 1 Mol. Dinitrobenzol und 3 Mol. Phenylhydrazin wird dieses nur zur Reduction der einen Nitrogruppe verbraucht, es entstehen nicht etwa grössere Mengen von m-Phenylendiamin, während ein aliquoter Theil des verwendeten Dinitrobenzols unberührt bleibt.

Die Reduction erfolgt bei directer Erwärmung der Mischung von Dinitrobenzol und Phenylhydrazin äusserst stürmisch, so dass bei grösseren Mengen ein Verlust des Ansatzes durch ein Ueberkochen zu befürchten ist.

Es ist deshalb die Verdünnung durch ein indifferentes Mittel nothwendig und erweist sich hierzu Xylol als ganz besonders geeignet.

16,8 Grm. Dinitrobenzol werden mit 32,4 Grm. Phenylhydrazin und der gleichen Menge Xylol gemischt. Beim Kochen der Lösung findet gleichmässige Stickstoffabgabe unter nebenher gehender Wasserbildung statt. Nachdem die Reduction in dieser Weise eine Stunde lang unterhalten worden ist, wird die Operation im Autoclaven bei 200° zu Ende geführt. Das Reactionsgemisch wird darauf mit halbverdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, die salzsaure Lösung zur Reinigung mehrmals mit Aether extrahirt, der im Wasser zurückgebliebene Aether durch Erwärmen verjagt und das an Salzsäure gebundene m-Nitroanilin mit Ammoniak ausgefällt. Das so isolirte Rohprodukt wird mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, wodurch es dann in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 110°—111° zu erhalten ist. Der Geschmack des Produkts ist brennend süss. Die Ausbeute ist nicht unbefriedigend.

Werden zur Reduction auf 1 Mol. m-Dinitrobenzol 6 Mol. Phenylhydrazin verwendet, so entsteht direct m-Phenylendiamin, dasselbe Endprodukt entsteht natürlich auch bei der Reduction von m-Nitroanilin. Der letztere Process wurde absichtlich in klein gewählter Menge durchgeführt, um zu zeigen, dass die Reductionen mittelst Phenylhydrazin bequem im Reagensrohr durchführbar sind. In dieser Weise wurden 0,2 Grm. m-Nitroanilin im Reagensglase mit einer abgeschätzten Menge von Phenylhydrazin übergossen und durch directes Erhitzen über freier Flamme die

Reduction in Fluss gebracht. Die Einwirkung ist kräftig; nachdem dieselbe als beendet angesehen werden muss, wird die Flüssigkeit auf ein Uhrglas ausgegossen, mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Vertreibung des entstandenen Benzols einige Zeit erhitzt. Die vorhandene Krystallmasse wird dann in Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt. Das ölig sich absetzende Phenylendiamin kann zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden

5. o-Phenylendiamin aus o-Nitroanilin.

Die Darstellung von o-Phenylendiamin, wie sie im Nachfolgenden beschrieben wird, erwies sich als bequeme, expedite und sehr ergiebige Gewinnungsmethode für den Laboratoriumsbetrieb. Die Einwirkung geht schon auf dem Wasserbade vor sich, die Reduction gelingt glatt im Autoclaven bei einer Temperatur von 160°—180°. 28 Grm. o-Nitroanilin mit 70 Grm. Phenylhydrazin lieferten 14,5 Lit. Stickstoffgas, eine Menge, die der theoretisch verlangten fast ganz genau entspricht. Die anfänglich gehegte Befürchtung, dass gebildetes o-Phenylendiamin mit Phenylhydrazin unter Austritt von Ammoniak reagiren könnte, zeigte sich als unbegründet. Beim Oeffnen des Autoclaven findet man das entstandene Phenylendiamin als schwach gelblich gefärbte, feste Krystallmasse vor, die beim Nachwaschen mit Benzol geradezu weiss werden. Die harten Krystallblättchen färben sich allerdings beim Absaugen in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft, aber immerhin dürfte die Erzielung eines so unhandlichen Produktes, wie es das o-Diamin in seiner bisherigen Gewinnung darstellte, in so bequemer, fast eleganter Weise sehr willkommen sein. Die Krystallmasse kann aus wenig heissem Wasser, bei gleichzeitiger Verwendung von Thierkohle, umkrystallisirt werden, es resultiren dann schwach bräunlich aussehende harte Blätter vom Schmelzp. 102°—103°. Zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbade erhitzt, sublimirt das Orthodiamin. Hat das obere Uhrglas einen eben bemerkbaren Beschlag angenommen, so zeigt eine Betrachtung unter dem Mikroskope, dass dieser Hauch aus kleinen, tafelförmigen, quadratischen Blättchen besteht, die für das o-Phenylendiamin sehr charakteristisch zu sein scheinen. Zur schärferen Identificirung der erhaltenen

Base wurde eine wässrige Lösung derselben mit Eisenchlorid versetzt, sofort entstand eine Fällung des bekannten Azoderivates in Form braunrother Nadeln mit violettem Reflex. Auch das Aethenylphenylendiamin wurde durch Kochen der Base mit Eisessig hergestellt. Nach vierstündigem Erhitzen des diesbezüglichen Ansatzes versetzt man denselben mit dem doppelten Volumen Wasser und entfärbt unter Verwendung von Thierkohle. Man filtrirt, übersättigt mit Ammoniak und erhält die Aethenylverbindung beim Abkühlen der Lösung in weissen Nadeln vom Schmelzp. 175°.

6. o-Amidophenol aus o-Nitrophenol.

Bei den drei folgenden Versuchen tritt insofern eine neue Erscheinung auf, als der saure Charakter der der Reduction unterworfenen Verbindungen auf die Zersetzung des Phenylhydrazins von bestimmendem Einfluss ist: es werden von letzterem nämlich nicht nur 3 Mol. zur Reduction der Nitrogruppe aufgebraucht, sondern noch zwei weitere Gewichtstheile, welche in Stickstoff, Ammoniak, Anilin und Benzol zerfallen, zersetzt, indem wohl intermediär das Ammoniak zur Salzbildung Verwendung findet, im weiteren Process aber theilweise wieder abgegeben wird und gasförmig entweicht. Bei den Nitrophenolen geht die Operation, selbst im kleinsten Maassstabe äusserst stürmisch vor sich, eine Mässigung der im Gang befindlichen Reduction ist bei grösseren Mengenverhältnissen gar nicht erreichbar. Aber eine Verdünnung mit Xylol thut ausgezeichnete Dienste; unter diesen Verhältnissen lässt nach zweistündigem Kochen des Ansatzes die Gasentwicklung bedeutend nach, die Reaction kann als beendet angesehen werden. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich leicht gefärbte Blättchen des o-Amidophenols aus, die abgesaugt werden können. Es wurde aber für praktischer befunden, die Xylollösung mit halbverdünnter Salzsäure durchzuschütteln und das Xylol, Benzol nebst den Verunreinigungen durch Aetherausschüttlungen zu entfernen. Nach Verjagung des gelöst gebliebenen Aethers fällt auf Zusatz von Ammoniak das o-Amidophenol aus und kann durch Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol gereinigt werden. Schmelzp. 171°.

7. p-Amidophenol aus p-Nitrophenol.

Die Reactionsfähigkeit des p-Nitrophenols steht der des Orthokörpers nicht nach. Die Operation kann in derselben Weise durchgeführt werden, wie unter Nr. 6 angegeben ist. Zur Charakterisirung des erhaltenen Produktes wurde die Lossen'sche Chlorkalkprobe verwendet und durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Diacetylamidophenol vom Schmelzpunkt 150°—151° hergestellt.

8. o-Amidobenzoësäure aus o-Nitrobenzoësäure.

Auch die o-Nitrobenzoësäure ist von Phenylhydrazin leicht angreifbar, so dass man auch vortheilhaft in Xylollösung operirt, die Reduction wird dann im Autoclaven bei 160°—180° zu Ende gebracht. 4 Mol. Phenylhydrazin werden mit 1 Mol. Nitrobenzoësäure und einem diesem Gemisch gleichkommenden Volumen Xylol versetzt. Beim Erhitzen über freier Flamme geht die Einwirkung des Phenylhydrazins sehr gleichmässig von statten. Die sich abspielenden chemischen Processe sind wohl complexer Natur, indem neben der Reduction selbst theils eine Ammonsalzbildung und wohl auch eine Hydrazidbildung vor sich geht. Um direct die gebildete Amidobenzoësäure zu gewinnen, wurde der Ansatz, nachdem er im Autoclaven noch 3—4 Stunden lang bei einer Temperatur von 180° gehalten worden war, auf dem Wasserbade zur Entfernung des Xylols und Benzols abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure längere Zeit gekocht und dann die salzsaure Lösung mit Natronlauge übersättigt. Nachdem zur Reinigung mehrmals mit Aether extrahirt worden war, wurde mit Essigsäure angesäuert und die Anthranilsäure mit Aether aufgenommen. Nach erfolgtem Abdunsten des ätherischen Auszugs wurde der gebliebene Rückstand unter Benutzung von Thierkohle aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Anthranilsäure resultirte so in schwach gelblich gefärbten, breiten Prismen vom Schmelzp. 145°.

9. Reduction von Azoxybenzol und Phenylhydroxylamin.

Den vorhergehenden Versuchen über die Reduction der Nitroverbindungen schlossen sich im kleineren, nur zur Orientirung dienenden Maasstabe diejenigen über das Verhalten von

Azoxybenzol und Phenylhydroxylamin an. Die Einwirkung von Phenylhydrazin ist auch auf diese Körper sehr kräftig; es konnte in beiden Fällen mit der Chlorkalkprobe das Vorhandensein von Anilin nachgewiesen werden.

10. Nitroäthan und Phenylhydrazin.

So einfach die chemische Umsetzung der aromatischen Nitroverbindungen mit Phenylhydracin verläuft, so ganz anders verhalten sich die aliphatischen Nitrokörper. Vor allem ist die geringe Reactionsfähigkeit derselben in die Augen springend. Für sich im Reagensrohr erhitzt, geben beide Körper keine Umsetzung. Erst im Autoclaven bei ca. 140° beginnt eine Einwirkung, die durch Erhöhen der Temperatur bis 180° zu Ende geführt werden kann. Es entwickeln sich hierbei als Gase Stickstoff, nebenbei auch etwas Ammoniak. Der flüssige Autoclaveninhalt enthält verhältnissmässig viel Anilin, aber auffallend wenig Benzol, so dass es den Anschein hat, als ob der nascirende Phenylrest in irgend einer Weise an der Reaction Theil nimmt. Leider blieb, nach der Entfernung des Anilins durch Destillation, nur eine stark verharzte, dunkle Masse als Rückstand übrig, deren Aufarbeitung kein positives Resultat zeitigte. Aethylamin war jedoch, entgegen der Erwartung, nicht gebildet worden.

In ganz ähnlicher Weise, aber gleichfalls ergebnisslos, verliefen die Versuche mit Nitromethan. Die Ansätze in grösseren Mengenverhältnissen durchzuführen, wodurch vielleicht doch ein Einblick in die sicher sehr interessante Natur der Umsetzung gewonnen worden wäre, verboten die kostbaren Ausgangsmaterialien.

11. Aethylnitrat und Phenylhydrazin.

Könnten Versuche mit diesen beiden Körpern in grösserem Maassstabe gefahrlos durchgeführt werden, so wäre zweifellos, nach dem Ergebniss des Vorversuchs zu urtheilen, ein interessantes Resultat zu erwarten gewesen. Bei diesem Versuch wurden 2,5 Grm. Aethylnitrat mit 2 Mol. Phenylhydrazin im Autoclaven auf 160° sehr langsam erhitzt. Nach 5 Stunden wurde die Operation als beendet angesehen, es hatten sich im

ganzen 0,4 Lit. Stickstoff gebildet, freies Ammoniak war nur wenig vorhanden. Dagegen hatte sich im Autoclaven salpetersaures Ammoniak in festen Krystallen angesetzt, ausserdem war Anilin gebildet, offenbar wenig Benzol und in sehr geringer Menge ein Oel, das frappant den Geruch des Acetophenons zeigte. Die Entstehung dieses Körpers liegt nicht ausser dem Bereich der Möglichkeit.

Um nun mehr Material zu gewinnen, wurde ein neuer Ansatz mit ca. 9 Grm. Aethylnitrat und der entsprechenden Menge Phenylhydrazin gewagt. Leider trat diesmal schon unterhalb 120° und trotzdem absichtlich sehr langsam angeheitzt wurde, eine innere Explosion des Gemisches ein, die unter gewaltiger Detonation — der Autoclave war auf 200 Atmosphären kalt geprüft — den Kopf des Autoclaven abriss. Die Ausführung weiterer Versuche unterblieb darauf hin.

12. Nitrosobasen und Phenylhydrazin.

Wie ich schon erwähnte, war das Studium der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrokörper von mir schon begonnen, auch das Verhalten von Nitrosodiphenylamin gegen das erwähnte Reagens erkannt, als ich bemerkte, dass schon O. Fischer eine Notiz über die Einwirkung des Phenylhydrazins auf aromatische Nitrosobasen veröffentlicht hatte. In meiner vorläufigen Mittheilung erwähnte ich den Umstand, dass O. Fischer, aus einer Privatmittheilung an Hrn. Prof. E. von Meyer zu schliessen, das weitere Studium der einschlägigen Verhältnisse nicht fortzusetzen beabsichtige. Trotzdem das Gebiet nunmehr frei lag, habe ich mich darauf beschränkt, die Versuche, die O. Fischer erwähnt, im kleineren Maassstabe nachzumachen, um die Reactionen kennen zu lernen. Vielleicht bietet sich späterhin Veranlassung, das Studium dieses Kapitels von anderer Seite in Angriff nehmen zu lassen. Da die Durchführung meiner Versuche sich genau nach den veröffentlichten Angaben von O. Fischer richtete, beschränke ich mich darauf, hier nur die Resultate zu wiederholen.

Die Versuche erstreckten sich auf die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiphenylamin. Die Endergebnisse sind verschieden, je nachdem die

Ingredienzien frei oder in Form ihrer Salze auf einander wirken. In beiden Fällen tritt jedoch immer das Amidoderivat, das normaler Weise zu erwarten ist, auf. Aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Phenylhydrazinacetat resultirt eine Diazoverbindung, die als Diazobenzolnitrosodimethylanilin bezeichnet werden muss. In ätherischer Lösung dagegen ergiebt sich aus den freien Basen p-Azoxydimethylanilin, in alkoholischer Lösung erhält man p-Azodimethylanilin und Dimethylamidodiphenylamin. Aus Nitrosodiphenylamin und Phenylhydrazin entstehen in saurer Lösung Diazokörper (Benzoldiazonitrosodiphenylamin), in neutraler dagegen p-Azoxydiphenylamin und Diphenylphenylendiamin. Auf den Verlauf der Reaction hat übrigens die Reinheit der verwendeten Ingredienzien einen gewissen Einfluss. Sehr reines Nitrosodiphenylamin wird von freiem Phenylhydrazin in der Kälte sehr mässig angegriffen und unter Umständen ist die Gasentwicklung selbst bei der Siedetemperatur des Benzols gering. Anderseitig wurden von mir mehrere Fälle constatirt, in denen die Gasentwicklung geradezu stürmisch wurde und fast nicht zu dämpfen war; bei solchem Verlauf der Reaction entwickelten sich dann beträchtliche Mengen von Stickoxydul, während Diphenylamin regenerirt wurde. So wurden gelegentlich aus 18,9 Grm. Nitrosodiphenylamin und 12 Grm. Phenylhydrazin 1700 Ccm. eines Gases erhalten, das einen glimmenden Spahn sofort entzündete und ohne Zweifel zum grössten Theil aus Stickoxydul bestand; an krystallinischen Körpern konnte bei diesem Fall weiter nichts isolirt werden, als reines Diphenylamin.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dass auch Nitroso-β-naphtol der Reduction unterworfen wurde. Schon in ätherischer Lösung tritt die Reduction ein. Es wurde aber wesentlich in dieser Weise operirt, dass das Phenylhydrazin zu der warmen alkoholischen Lösung des Nitrosokörpers einfliessen gelassen wurde. Die Reaction geht sehr glatt vor sich; die verbrauchte Menge Phenylhydrazin entspricht der Reduction zur Azoverbindung, d. h. 2 Mol. Nitrosonaphtol verbrauchten 2 Mol. Phenylhydrazin.

Selbst bei einem Ueberschuss an Reductionsmittel blieb unter den angegebenen Bedingungen die Reduction in dieser Phase stehen. Freilich konnten aus dem stark verharzten

Gemisch nur einmal in sehr geringer Menge gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 270°—275° erhalten werden, die wohl das entsprechende Azoderivat darstellen dürften.

13. Aliphatische Nitrosobasen und Phenylhydrazin.

Die aliphatischen Nitrosobasen — untersucht wurden in ihrem Verhalten Nitroso-Dibutylamin und Nitroso-Diäthylamin — sind merkwürdig beständig gegen Phenylhydrazin und es spricht dieser Umstand für die Anschauung, dass in ihnen die Nitrosogruppe als solche kaum vorhanden ist, sondern in modificirter Bindung mit den übrigen Atomcomplexen steht.

14. Nitrosobenzol und Phenylhydrazin.

Beide Körper wirken sehr kräftig auf einander. Giebt man Nitrosobenzol direct zu Phenylhydrazin, so beginnt spontan die Stickstoffentwicklung. Das Gemisch erwärmt sich und es kann durch Destillation Benzol, Anilin und überschüssiges Phenylhydrazin abdestillirt werden. Wird das Phenylhydrazin durch Alkohol verdünnt, so ist die Einwirkung des Nitrosobenzols trotzdem äusserst energisch; selbst in ätherischer Lösung, unter Abkühlung mit Eiswasser, tritt die Gasentwicklung auf. Wird das Phenylhydrazin in Eisessiglösung mit Nitrosobenzol behandelt, so ist allerdings die Gasentwicklung mässiger, ohne dass sie aber ganz zu vermeiden wäre. Dieser Fall wurde insofern erhofft, als ich mich bei diesen Versuchen von dem Gedanken leiten liess, dass durch die Wirkung des Nitrosobenzols auf Phenylhydrazin die Synthese eines Diazoamidobenzols zu erreichen sein müsse.

Wie ich gelegentlich früher ausführte, besitzt nach meiner Anschauung das Diazoamidobenzol, welches durch Verkuppelung von Diazobenzol mit Anilin entsteht, möglicher Weise die symmetrische Structur $C_6H_5N:NH:N.C_6H_5$. Entsprechend der Gewinnung von Azobenzol aus Nitrosobenzol und Anilin konnte aus Nitrosobenzol mit Phenylhydrazin vielleicht ein isomerer Körper gemäss folgender Gleichung erwartet werden:

$$C_6H_5NO + C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_5N{=}N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Die Formel dieses Diazoamidobenzols entspräche also derjenigen, welche dem bis jetzt einzig bekannten Diazoamidobenzol zugeschrieben wird. Thatsächlich wurde aus oben

erwähntem Ansatz in essigsaurer Lösung ein Reactionsprodukt isolirt, das, auf den Thonteller gebracht, sich zu gelb aussehenden Nadeln reinigte. Die Krystalle waren in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, weshalb eine Reinigung der sehr geringen Menge Substanz mit Erfolg nicht durchführbar erschien. Die Vermuthung kann nicht unterdrückt werden, dass diese Nadeln identisch sind mit dem von Bamberger erhaltenen Diazooxyamidobenzol von der Formel $C_6H_5N:N.N(OH).C_6H_5$.

15.

Der Atomcomplex O = C ist gegenüber Phenylhydrazin resistent, er wird nicht reducirt. So lässt sich Zimmtsäurephenylhydrazid bei 180°—200° mit Phenylhydrazin behandeln, ohne dass Einwirkung statthat. Ganz ähnlich verhält sich Benzylidenbenzylcyanid. In dieser Substanz unterlag zugleich die Cyangruppe der Prüfung, ob sie sich gegen Phenylhydrazin als angreifbar erweisen würde. Aber auch in diesem Falle wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Bei dieser Gelegenheit soll nicht unterlassen werden, einige Beobachtungen über das Verhalten von Benzaldehyd gegen Cyankalium und über die Darstellung von α-Phenylzimmtsäurenitril mitzutheilen.

Bekanntlich wird Benzaldehyd in warmer alkoholischer Lösung durch Cyankalium sehr rasch in Benzoïn umgewandelt. Trotz dieser Leichtigkeit der Benzoïnbildung tritt diese bei Gegenwart mancher dritter Substanzen nicht oder nur mässig ein. Der letztere Fall lässt sich z. B. beobachten, wenn Benzaldehyd mit Essigäther in alkoholischer Lösung mit Cyankalium behandelt wird. Ich hatte gehofft, in dieser Weise eine Aldolcondensation zu erreichen, der Erfolg war negativ, aber auffallend war, dass unter diesen Bedingungen so wenig Benzoïn sich gebildet hatte. Dass bei dem Ansatz mit Essigäther selbst nach längerem Erhitzen keine intensive Bräunung des Gemisches eintritt, wie es doch sonst bei der Benzoïngewinnung stets der Fall zu sein pflegt, lässt schon auf irgend welche hemmende Einflüsse schliessen.

Auch bei der Darstellung von α-Cyanzimmtsäureester, dessen Synthese aus Cyanessigester und Benzaldehyd mit sehr

verdünnter Natriumäthylatlösung erzielt wurde, die sich aber ebenso gut durch Kochen von Benzaldehyd mit Cyanessigester und etwas Cyankalium in alkoholischer Lösung erreichen lässt, ist das Nichtauftreten von Benzoïn in die Augen fallend. Die Verwendbarkeit einer Cyankaliumlösung zu Synthesen, zu denen sonst Natriumäthylat benutzt wurde, scheint übrigens allgemeinerer Natur zu sein. Nach diesem Modus lässt sich z. B. auch das α-Phenylzimmtsäurenitril gewinnen.

α-Phenylzimmtsäurenitril, $C_6H_5CH:C(CN).C_6H_5$.

Zu einer Mischung von berechneten Mengen Benzylcyanid und Benzaldehyd werden einige Cubikcentimeter einer concentrirten Lösung von Cyankalium hinzugegeben, nachdem vorher der Ansatz mit etwas Alkohol verdünnt worden ist. Entweder tritt nun unter Wärmeentwicklung die Reaction von selbst ein, oder es ist dieselbe durch Wärmezufuhr einzuleiten. Die Bildung von Benzoïn tritt nur in beschränktem Maasse ein, bei heftigem Gang der Reaction tritt dieselbe ganz zurück. Beim Abkühlen der alkoholichen Lösung scheidet sich das Reactionsprodukt in schwer löslichen Blättchen aus. Bei dieser Reaction ist es offenbar nur die alkalische Wirkung des Kaliumcyanids, welche die Verkuppelung der Componenten bewirkt. Thatsächlich lässt sich die Gewinnung von α-Phenylzimmtsäurenitril auch nach folgendem, sehr einfachen Verfahren erreichen. Man löst gleiche Volume Benzaldehyd und Benzylcyanid in einer ebensolchen Menge Alkohols und giebt einige Cubikcentimeter einer concentrirten Natronlauge hinzu. Die Reaction kommt sofort in Gang, man mildere dieselbe nur, wenn der Alkohol heftig ins Sieden kommen sollte. Die Operation ist in wenigen Minuten zu Ende, beim Abkühlen der Lösung krystallisirt das Nitril in weissen Blättchen aus.[1])

16. Formylphenylhydrazin und Phenylhydrazin.

Diese Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, vom Formylderivat durch Reduction zum symmetrischen Methyl-

[1]) Das α-Phenylzimmtsäurenitril kann als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Stilben benutzt werden, dessen bisherige Gewinnung mit so grossen Umständlichkeiten verknüpft war. Es soll hierüber nächstens ausführlicher berichtet werden.

phenylhydrazin zu gelangen. Dieses Ziel konnte nicht erreicht werden. Im Autoclaven wird bei 200° die Bildung von Wasser, Ammoniak und Kohlensäure erreicht, aus dem stark verharzten organischen Theil des Ansatzes konnte Formylhydrazin in grösseren Mengen zurückgewonnen werden.

17. m-Nitrobenzylidenphenylhydrazon.

Das Studium des Verhaltens der Atomgruppe C = N, wie solche in den Hydrazonen vorliegt, ergab, dass dieselbe ebenso wenig, wie diejenige von C=C durch Phenylhydrazin reducirbar ist. Erhitzt man Benzylidenanilin mit Phenylhydrazin, so erfolgt nur ein Austausch des Anilins gegen Phenylhydrazin, denn mit leichter Mühe lässt sich nach dem Erhitzen freies Anilin in grösseren Mengen nachweisen, während zu gleicher Zeit Benzylidenphenylhydrazin in reichlichen Massen auftritt. Dieses Hydrazon, mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin bei höherer Temperatur behandelt, war ebenfalls nicht zu reduciren. Dieses Resultat liess nun aber die Reduction von Nitrobenzylidenphenylhydrazonen mittelst Phenylhydrazin als praktisch erscheinen, zumal eine Beschreibung der Hydrazone von Amidobenzaldehyden noch nicht gegeben worden ist. Bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur machte ich die Beobachtung, dass man beim Acetyliren und Benzoyliren der verschiedenen Nitrobenzylidenphenylhydrazone unerwartet auf Hindernisse gestossen war und dass nur das Acetyl-m-nitrobenzylidenphenylhydrazon durch energische Behandlung des Hydrazons mit Essigsäureanhydrid unter Verwendung von Natriumacetat hatte dargestellt werden können. Dieses früher schon beobachtete, widerspenstige Verhalten der Nitrobenzylidenverbindungen gab Veranlassung, an ihnen eine Methode des Acetylirens und Benzoylirens zu erproben, die vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium entdeckt worden ist und theilweise schon ganz vorzügliche Resultate gezeitigt hat.

Gelegentlich machte ich die Beobachtung, dass Säurechloride, wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid, aber auch Phosgen und Sulfurylchlorid, mit Pyridin ganz energisch reagiren. Giebt man zu dem Benzoylansatz tropfenweise Wasser, so findet eine heftige innere Reaction statt, die sich durch hochgradige Wärmeentwicklung kundgiebt; auf weiteren Wasserzusatz kann dann

ein Oel ausgefällt werden, das allmählich erstarrt. Von mir wurde dasselbe nicht untersucht, von anderer Seite aber die Entdeckung gemacht, dass bei dieser Operation sehr glatt Benzoësäureanhydrid entsteht. Dieses Verhalten des Benzoylchlorids ist dann weiterhin zum Benzoyliren von Thiocarbanilid mit gutem Erfolg benutzt worden. Bei den so resistenten Benzylidenhydrazonen wurden nun auch von mir brauchbare Resultate erzielt.[1])

m-Nitrobenzylidenphenylhydrazon,
$C_6H_4NO_{2\,(m)}CH:N.NH.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Körpers löst man den Nitrobenzaldehyd in der ca. dreifachen Menge heissen absoluten Alkohols und giebt das berechnete Gewicht Phenylhydrazin in kleinen Portionen und unter Umschwenken des Kolbens hinzu. Die Reaction ist so kräftig, dass der Alkohol zum Sieden kommt. Die Lösung färbt sich dunkelbraunroth, beim Abkühlen derselben scheidet sich das Hydrazon ziemlich rein in körnigen Massen aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man orangefarbige Aggregate von mikroskopischen Nädelchen. Schmelzp. 120°—121°.

Löslichkeitsverhältnisse in:

Benzol,	kalt:	halb	leicht löslich;	warm:	leicht löslich,
Ligroïn,	„	sehr schwer	„	„	schwer „
Aether,	„	leicht	„	„	leicht „
Petroläther,	„	nicht	„	„	nicht „
Alkohol,	„	halb schwer	„	„	leicht „
Aceton,	„	spielend	„	„	spielend „
Chloroform,	„	halb schwer	„	„	leicht „.

Benzoylderivat, $C_6H_4NO_{2\,(m)}CH:N.N(COC_6H_5).C_6H_5$.

Die Darstellung dieses Derivates war bis jetzt nicht gelungen, die Gewinnung des Körpers ist jedoch in folgender Weise möglich. Man löst 5 Grm. Nitrobenzylidenphenylhydrazon in 25—30 Ccm. Pyridin und giebt zu dieser Lösung in kleinen Portionen Benzoylchlorid in reichlichem Ueberschuss. Nachdem der Ansatz einige Zeit sich selbst überlassen war, fügt man sehr vorsichtig und langsam Wasser hinzu, wodurch eine

[1]) Auch auf ganz andere Verhältnisse wurde von mir die Reaction übertragen, nicht ohne Erfolg, worüber später referirt werden soll.

ganz beträchtliche Erwärmung des Gemisches eintritt. Nach erfolgter Wiederabkühlung fällt man total mit Wasser aus. Das ausfallende dunkle Oel erstarrt nach einigen Stunden krystallinisch, namentlich dann, wenn das zurückgehaltene Pyridin durch eine Säure weggenommen wird. Das Benzoylderivat ist in heissem Alkohol halbschwer löslich und bedarf zur Reinigung einer mehrmaligen Umkrystallisirung aus diesem Lösungsmittel. Man erhält es in vollkommen weissen Nadeln vom Schmelzp. 197°.

0,2067 Grm. Substanz gaben bei 7° u. 760 Mm. Luftdruck 21,5 Ccm. N.
0,2510 Grm. Substanz gaben 0,6388 Grm. CO_2 u. 0,1018 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,17	12,61 %
C	69,56	69,40 „
H	4,34	4,5 „.

Löslichkeitsverhältnisse in:

Benzol,	kalt:	halb leicht löslich;	warm:	leicht löslich,	
Ligroïn,	„	schwer „	„	schwer	„
Aether,	„	„ „	„	„	„
Petroläther,	„	sehr schwer „	„	„	„
Alkohol,	„	schwer „	„	leicht	„
Aceton,	„	leicht „	„	„	„
Chloroform,	„	sehr leicht „	„	spielend	„.

Acetyl-m-Nitrobenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_4NO_{2(m)}CH:N.N.(COCH_3)C_6H_5$.

Dieses Acetylderivat ist unter Verwendung von Natriumacetat aus dem Hydrazon und Essigsäureanhydrid gewonnen worden.[1]) Folgender Weg gestaltet die Darstellung dieser Verbindung sehr einfach. Man löst das Hydrazon in Pyridin und giebt unter Umrühren tropfenweise Acetylchlorid hinzu. Es bildet sich allmählich ein fester Brei von salzsaurem Pyridin, vom Pyridinadditionsprodukt und vom gebildeten Acetylderivat. Sobald dieser hellgelb geworden ist, wird die Zugabe von Acetylchlorid unterbrochen. Nach anfänglich langsamer Wasserzugabe, fällt man nach einiger Zeit durch Wasser aus. Das harzig ausfallende, leicht gefärbte Reactionsprodukt erstarrt nach kurzer Zeit und bildet, durch mehrfaches Um-

[1]) Schröder, Ber. 17, 2097.

krystallisisen aus heissem, 80procentigem Alkohol gereinigt, weisse, glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 170°.

0,1926 Grm. Substanz gaben bei 7° u. 760 Mm. Druck 24,1 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,84	15,18 %.

Das Acetylderivat ist sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform und heissem Benzol, etwas weniger in heissem Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn.

18. m-Amidobenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_4NH_{2\,(m)}CH:N.NH.C_6H_5$.

Die Handlichkeit der Reductionsmethode mittelst Phenylhydrazin documentirte sich bei diesem und den entsprechenden folgenden Ansätzen recht augenfällig, indem ohne alle Mühe in kürzester Zeit ein Rohprodukt erzielt wurde, das sowohl an Reinheit wie an Grösse der Ausbeute vollkommen befriedigen musste. 24 Grm. m-Nitrobenzylidenphenylhydrazon wurden mit 33 Grm. Phenylhydrazin im Autoclaven für 3 Stunden auf 160°—170° erhitzt. Beim Oeffnen des Autoclaven fand sich eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse in harten Blättern vor, daneben war Wasser, Benzol und ein dickes, hellgelbes Oel zu bemerken. Die Krystallmasse liess sich leicht aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiren. Man erhält das m-Amidobenzylidenphenylhydrazon auf diese Weise in Form hellgelber Nädelchen vom Schmelzp. 162°.

0,1889 Grm. Substanz gaben bei 6,5° u. 760 Mm. Luftdruck 31,1 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	19,95	19,97 %.

Löslichkeitsverhältnisse in:

Benzol,	kalt:	halb leicht löslich;	warm:	leicht löslich,
Ligroïn,	„	fast nicht „	„	schwer „
Aether,	„	leicht „	„	leicht „
Petroläther,	„	nicht „	„	nicht „
Alkohol,	„	leicht „	„	s. leicht „
Aceton,	„	spielend „	„	spielend „
Chloroform,	„	halb leicht „	„	leicht „.

Beim Kochen der Chloroformlösung entsteht flockige Ausfällung.

Um zu sehen, in wie weit die Reduction der Nitrobenzylidinverbindung mittelst H_2S an Leichtigkeit und Schnelligkeit der

Ausführung und an Ausbeute derjenigen mit Phenylhydrazin nahe kommt, wurde der Nitrokörper auch mit Schwefelammonium in der Wärme behandelt. Zur vollkommnen Reduction ist ein 4—5stündiges Erhitzen im kochenden Wasserbad und Druckkolben nothwendig. Nach hierauf erfolgtem Eindampfen der ganzen Lösung wird die so erhaltene Krystallmasse mit Alkohol ausgekocht, worauf neben einem dicken, hellgelben, nicht erstarrendem Oel das Amidobenzylidenphenylhydrazon in leicht gefärbten Nädelchen vom Schmelzp. 162° zu erhalten ist. Aber diese Methode der Reduction ist ungleich weniger elegant als diejenige mittelst Phenylhydrazin.

Das Amidobenzylidenphenylhydrazon löst sich in Form seiner Krystalle nur sehr schlecht in verdünnter oder concentrirter Salzsäure, beim Erwärmen tritt etwas leichtere Lösung ein; ein Zusatz von Ammoniak zu dieser sauren Lösung fällt das Amidoderivat in Flocken aus, die sich in dieser Form nunmehr sehr leicht in verdünnter Salzsäure lösen.

19. p-Nitrobenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_4NO_{2(p)}CH:N.NH.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Nitroderivates wird 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd in der dreifachen Menge siedenden Alkohols gelöst und die berechnete Menge Phenylhydrazin in kleinen Portionen zugegeben. Die Mischung, die sich stark dunkel färbt, wird noch 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, worauf bei langsamem Abkühlen derselben schön ausgebildete ganz hellgelbe, durchsichtige, harte Prismen erzielt werden können; bei schneller Abkühlung entsteht ein hellgelbes Krystallmehl.[1])

Das Hydrazon ist in warmem Benzol, Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich.

Benzoyl-p-Nitrobenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_4NO_{2(p)}CH:N.N(COC_6H_5)C_6H_5$.

Das Produkt kann aus der Muttersubstanz durch Benzoyliren mittelst Säurechlorid und Pyridin gewonnen werden. Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig und ist entschieden schlechter

[1]) Pickel, Ann. 232, 232. — Lepetit, Ber. 20, 1343.

als die bei den isomeren Nitroverbindungen erzielten. Das Verfahren der Gewinnung ist ganz analog demjenigen, wie es bei der Metaverbindung genauer angegeben wurde. Man erhält nach dem Ausfällen mit Wasser eine halb schmierige Krystallmasse, die zur Hälfte aus nicht benzoylirtem Nitroprodukt besteht. Nur durch häufige, den Verhältnissen scharf angepasste fractionirte Krystallisation kann eine vollkommene Reindarstellung des Benzoylderivates erreicht werden. Dasselbe bildet glänzend weisse, seidenweiche, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 169°.

0,1832 Grm. Substanz gaben bei 6,5° u. 753 Mm. Druck 17,7 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,17	12,15 %

Löslichkeitsverhältnisse in:

Benzol,	kalt:	sehr leicht	löslich;	warm:	sehr leicht	löslich,
Ligroïn,	„	schwer	„	„	halb schwer	„
Aether,	„	leicht	„	„	leicht	„
Alkohol,	„	halb leicht	„	„	„	„.

Acetyl-p-Nitrobenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_4NO_{2\,(p)}CH:N.N.(COCH_3)C_6H_5$.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf die Pyridinlösung von p-Nitrobenzylidenphenylhydrazon ist äusserst heftig, sie erfolgt unter Spratzen und Herumschleudern des Lösungsmittels. Das Säurechlorid kann daher nur unter gutem Rühren und Kühlen des Reactionsgemisches und in sehr kleinen Portionen eingetragen werden. Nach diesen Umständen könnte man die Hoffnung auf eine ziemlich glatte Bildung des Säurederivates hegen, aber die Ausbeute hält sich innerhalb gewisser Grenzen. Zudem scheint es, als ob das Acetylprodukt beim Kochen in alkoholischer Lösung oder, alkoholfeucht, beim Liegen an der Luft das Nitrobenzylidenphenylhydrazon unter Abspaltung der Acetylgruppe zurückbildet. Es wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in harten, rhombischen Krystallen erhalten, die eine schwach rothbraune Färbung zeigten, die auf eine geringe Verunreinigung, wahrscheinlich durch Nitrobenzylidenphenylhydrazon, zurückzuführen sein dürfte. Die Original-

farbe wird wohl in Analogie mit den anderen hier angeführten Säurederivaten weiss sein. Schmelzp. 160°—162°.

0,0857 Grm. Substanz gaben 10,8 Ccm. N bei 6,5° u. 753 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,84	15,14 %.

Löslichkeitsverhältnisse in:

Benzol,	kalt:	sehr leicht	löslich;	warm:	spielend	löslich,
Aether,	„	leicht	„	„	sehr leicht	„
Alkohol,	„	halb leicht	„	„	leicht	„
Aceton,	„	sehr leicht	„	„	spielend	„
Chloroform,	„	spielend	„	„	„	„.

20. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_4NH_{2(p)}CH:NNHC_6H_5$.

Der Körper kann unter denselben Versuchsbedingungen erhalten werden, wie sie bei der Darstellung des isomeren m-Derivates beschrieben sind. Nach der Beendigung der Reduction findet sich im Autoclaven eine hellgelbe Krystallmasse des Reductionsproduktes. Aus 80procent. Alkohol mehrmals umkrystallisirirt, resultirt die Substanz in Form schöner goldgelber, glänzender Blättchen vom Schmelzp. 175°.

0,1369 Grm. Substanz gaben bei 6,5° u. 759 Mm. Druck 23 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	19,95	20,35 %.

Löslichkeitsverhältnisse in:

Benzol,	kalt:	halb schwer	löslich;	warm:	halb leicht	löslich,
Ligroïn,	„	schwer	„	„	schwer	„
Aether,	„	halb leicht	„	„	leicht	„
Petroläther,	„	nicht	„	„	nicht	„
Alkohol,	„	fast nicht	„	„	leicht	„
Aceton,	„	spielend	„	„	spielend	„
Chloroform,	„	halb leicht	„	„	sehr leicht	„.

21. o-Nitrobenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_4NO_2CH:N.NHC_6H_5$.

Es entsteht bei der heftigen Einwirkung der Componenten auf einander in alkoholischer Lösung und bildet dunkelrothe Nädelchen vom Schmelzp. 153°.

Löslichkeitsverhältnisse in:

Benzol,	kalt:	fast schwer	löslich;	warm: leichter	löslich,
Ligroïn,	„	fast nicht	„	„ schwer	„
Aether,	„	schwer	„	„ „	„
Petroläther,	„	nicht	„	„ sehr schwer	„
Alkohol,	„	schwer	„	„ leichter	„
Aceton,	„	sehr leicht	„	„ sehr leicht	„
Chloroform,	„	halb leicht	„	„ leicht	„.

Benzoyl-o-Nitrobenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_4NO_{2\,(o)}CH:N.N(COC_6H_5).C_6H_5$.

Dieses Benzoylderivat bildet sich viel leichter als der isomere Meta- und Parakörper. Um so auffallender ist es, dass trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen das Acetylderivat nicht gewonnen werden konnte.

Das o-Nitrobenzylidenphenylhydrazon wird in Pyridin gelöst, und Benzoylchlorid in reichlicher Menge zugegeben. Bei der Ausfällung mit Wasser erhält man ein rothbraunes Oel, das jedoch bald erstarrt. Die Reinigung erfolgt am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Schöne, schwach gelblich gefärbte Prismen vom Schmelzp. 166°—167°.

0,1420 Grm. Substanz gaben bei 7° u. 758 Mm. Druck 14,8 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,17	12,60 %.

Das Derivat ist in heissem Benzol, Aether, Aceton sehr leicht löslich, etwas weniger leicht in warmem Alkohol.

22. o-Amidobenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_4NH_2CH:N.NH.C_6H_5$.

Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf das o-Nitrobenzylidenphenylhydrazon verläuft sehr befriedigend, das Rohprodukt entspricht nahezu in seiner Menge der theoretischen Ausbeute. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in schwach grünlichgelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 221°—222°.

0,1584 Grm. Substanz gaben bei 10° u. 763 Mm. Druck 26,5 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	19,95	20,12 %.

Löslichkeitsverhältnisse in:

Benzol,	kalt:	fast schwer löslich;	warm:	leichter	löslich,
Ligroïn,	„	fast nicht „	„	schwer	„
Aether,	„	schwer „	„	wenig leichter	„
Petroläther,	„	nicht „	„	sehr schwer	„
Alkohol,	„	schwer „	„	leichter	„
Aceton,	„	sehr leicht „	„	sehr leicht	„
Chloroform,	„	schwer „	„	leicht	„.

23. Benzoylbenzylidenphenylhydrazon, $C_6H_5CH:N.N(COC_6H_5).C_6H_5$.

Nachdem die Methode der Verwendung von Pyridin zum Acetyliren und Benzoyliren der vorbeschriebenen Hydrazone so brauchbare Ergebnisse geliefert hatte, hielt ich es für der Mühe werth, auch das Benzoylderivat des Benzylidenphenylhydrazons selbst in derselben Weise zu gewinnen. Dasselbe konnte von Schröder[1]) durch Benzoyliren nicht gewonnen werden, die Darstellung gelang Michaelis und Schmidt[2]) auf einem Umwege, indem sie Benzaldehyd auf unsymmetrisches Benzoylphenylhydrazin zur Wirkung brachten. Es gelang mit Hilfe von Pyridin sehr gute Resultate zu erzielen.

Giebt man zu der mit Benzoylchlorid versetzten Lösung von Benzylidenphenylhydrazon in Pyridin tropfenweise Wasser, so erhält man stets unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Giesst man dagegen den ganzen Ansatz in viel kaltes Wasser, so gestaltet sich die Ausbeute an Benzoylprodukt merkwürdig gut. Dasselbe, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, fällt beim Abkühlen der Lösung in weichen Nädelchen aus. Schmelzp. 114°.

0,1261 Grm. Substanz gaben bei 8° u. 744 Mm. Druck 10,5 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,33	9,75 %.

Das Benzoylbenzylidenphenylhydrazon ist in Aceton und Chloroform spielend löslich, sehr leicht in kaltem Benzol, heissem Alkohol und warmem Aether.

24. Hydrazobenzol aus Azobenzol.

In einem etwas geräumigen Kolben werden 18,2 Grm. Azobenzol und 10,8 Grm. Phenylhydrazin unter Benutzung

[1]) Schröder, Ber. 17, 2097.
[2]) Michaelis u. Schmidt, Ber. 20, 1717.

eines langsam angeheizten Glycerin- oder Oelbades erwärmt. Eine directe Erhitzung ist nicht thunlich, da bei etwas grösseren Ansätzen dann die einmal heftig gewordene Reaction nicht mehr zu dämpfen ist. Bei 125°—130° beginnt eine lebhafte Stickstoffentwicklung, die nach Ermatten durch Steigerung der Temperatur auf 160°—170° angefacht und bei dieser Temperaturgrenze zu Ende geführt wird. Bei der Durchführung der Reduction in grösseren Mengenverhältnissen ist es praktisch, das Phenylhydrazin unter Verwendung eines Kühlers langsam zufliessen zu lassen.[1]) Das entwickelte Stickstoffquantum für obige Mengen betrug durchweg ca. 2300 Ccm., d. h. 2,6—2,7 Grm. Stickstoff, während 10,8 Grm. Phenylhydrazin 2,8 Grm. enthalten. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird abgekühlt, das vorhandene braunrothe, dicke Oel mit Alkohol (im gleichen Volumen) versetzt. War das angewendete Phenylhydrazin rein und die Operation sonst gut durchgeführt, so fällt alsbald das entstandene Hydrazobenzol als helle Krystallmasse aus. Zeigt sich jedoch keine Ausscheidung, so versetzt man am besten mit etwas Eisessig, der das überschüssige Phenylhydrazin bindet; auf Zusatz von Wasser fällt dann das Hydrazobenzol in krystallinischer Form aus. Die Ausbeute ist sehr befriedigend, mehrmals konnte dieselbe als eine quantitative bezeichnet werden. Die Identität des erzielten Produktes wurde sicher gestellt durch seinen Schmelzp. 131°, ferner durch seine Ueberführbarkeit in Benzidin durch Behandeln mit Mineralsäuren. Löst man Hydrazobenzol in Eisessig und fügt dann eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit hinzu, so entsteht glatt und quantitativ Azobenzol. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid kann das Diacetylderivat vom Schmelzp. 105° erzielt werden, das eine auffallend grosse Krystallisationsfähigkeit zeigt. Entgegen der Litteraturangabe konnte übrigens bei dem nach eben beschriebenem Verfahren gewonnenen Hydrazobenzol als auch bei dem aus Nitrobenzol durch Reduction dargestellten nie ein campherartiger Geruch wahrgenommen werden.

---

[1]) Ich habe für solche Zwecke einen sehr brauchbaren und handlichen Kühlen construirt, der in den Kolben des Kochgefässes eingeführt werden kann und der sowohl als Abfluss- wie auch als Rückflusskühler Verwendung finden kann. Der Alleinvertrieb ist der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München übertragen worden.

25. Hydrazobenzol und Phenylhydrazin.

Auf Hydrazobenzol kann weiterhin Phenylhydrazin zur Wirkung gebracht werden. Bei 130° erfolgt in den Ansätzen eine mässige Gasentwicklung, die erst bei 180° intensiver wird. Ausser Stickstoff wird bei dieser Temperatur auch reichlich Ammoniak frei. Das Reactionsgemisch wurde bis 245° abdestillirt; in der übergegangenen Fraction fand sich neben Phenylhydrazin viel Benzol und Anilin. Der Rückstand gab bei höherem Erhitzen sehr lebhaft Ammoniak ab. Die Destillation wurde deshalb abgebrochen. Der Rückstand blieb jedoch nach dem Erkalten und selbst nach langem Stehen in dicköligem Zustand. Aus der schwach braun gefärbten Masse, die durchscheinende Consistenz besass, konnte auch durch Behandlung mit Lösungsmitteln kein krystallisirender Körper isolirt werden.

25. p-Phenylendiamin aus Amidoazobenzol.

Aequivalente Mengen von Amidoazobenzol und Phenylhydrazin reagiren bei erhöhter Temperatur äusserst heftig aufeinander, so dass es geboten ist, dem Reductionsgemisch ein gleich grosses Quantum Xylol zur Verdünnung hinzuzufügen; auch in dieser Verdünnung verläuft die Reduction noch kräftig, aber ohne stürmisch zu werden. Aus diesem Reactionsgemisch schied sich nach Beendigung der Stickstoffentwicklung und erfolgter Abkühlung des Kolbens eine Krystallmasse aus, während in dem Gemenge von Xylol und Benzol, das auch Anilin enthielt, noch eine bemerkenswerthe Menge von unverändertem Amidoazobenzol gelöst war. Die Krystallmassen wurden abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt: die so erhaltenen weissen Blättchen zeigten den Schmelzp. 140°. Der Körper, eine Base, war in Alkohol leicht löslich, ebenso in heissem Wasser, woraus er in kleinen, derben, wasserhellen Prismen ausschiesst. Das Hydrochlorat der Base, in conc. Salzsäure schwer löslich, bildet glänzende Prismen, ähnlich verhält sich das Sulfat. Nach der Reduction des Azobenzols zu Hydrazobenzol konnte aus Amidoazobenzol die Bildung von Amidohydrazobenzol erwartet werden. Die Umlagerung dieses Körpers schien wegen der Abwesenheit von Säure im Ansatz

als nicht sehr wahrscheinlich, immerhin musste der Fall als im Bereich der Möglichkeit liegend erachtet werden, es hätte dann sowohl symmetrisches als unsymmetrisches Diamidodiphenylamin in der Krystallmasse vorliegen könne, indem durch Semidinumlagerung aus $C_6H_5NH.NH.C_6H_4NH_2$ hätte entstehen können $C_6H_5NH.C_6H_3(NH_2)_2$, d. h. unsymmetrisches Diamidodiphenylamin oder auch $C_6H_4(NH_2).NH.C_6H_4NH_2$, d. h. symm. Diamidodiphenylamin.

In Wirklichkeit lag keiner der drei Körper vor, die Krystallmasse erwies sich als p-Phenylendiamin und wurde als solches durch die in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Diacetylverbindung und durch das Dibenzylidenderivat charakterisirt. Das letztere bildet sich sehr leicht durch Erhitzen von p-Phenylendiamin mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung in Form silberglänzender Blättchen vom Schmelzp. 140°.

Schon der Umstand, dass p-Phenylendiamin entstanden war, während andererseits grosse Mengen des Azokörpers unverändert blieben, liess die Hoffnung gering erscheinen, durch Variationen in den Versuchsbedingungen dennoch das Hydrazoderivat oder ein Umlagerungsprodukt desselben zu erlangen. Selbst in grösserer Verdünnung erwies sich Phenylhydrazin als von zu stark reducirender Kraft. Bei Verwendung von 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Amidoazobenzol gelingt es dagegen leicht, das letztere glatt und vollkommen in p-Phenylendiamin und Anilin überzuführen. Es kommt hierbei die Schwerlöslichkeit des Diamins in wenig Xylol der Isolirung der Base trefflich zu statten.

Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5N=N.C_6H_4NH_2 + 2C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_6H_6 + 2N_2.$$

26. Diazoamidobenzol und Phenylhydrazin.

Die Zersetzlichkeit des Diazoamidobenzols beim stärkeren Erhitzen über seinen Schmelzpunkt stand naturgemäss den Versuchen über seine Reducirbarkeit mittelst Phenylhydrazin hindernd im Wege. Sehr reines Diazoamidobenzol, welches am besten durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 50°—60° (und nicht aus Ligroïn, wie in der Literatur angegeben ist) erhalten wird, kann ohne wesentliche Zersetzung mit kochendem

Wasser behandelt werden, es ist also bei seinem Schmelzpunkt selbst unter diesen ungünstigen Verhältnissen noch beständig, in noch höherer Temperatur tritt freilich Zersetzung ein. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin verhielten sich mehrere Ansätze ziemlich verschieden. Einmal wurde knapp über 100° eine spontane Einwirkung beobachtet, die fast einer Explosion gleichkam, in anderen Fällen war der Eingriff des Hydrazins sogar sehr mässig und es musste gelegentlich bei einem Mengenverhältniss von 10 Grm. Diazoamidobenzol und 12 Grm. Phenylhydrazin auf 145° erhitzt werden, um 1600 Ccm. N zu erhalten. Es entstanden hierbei nur stark verharzte, nicht krystallisirbare Produkte, ausserdem Benzol und Anilin. Auch in Xylollösung konnte eine entsprechende Zersetzung durchgeführt werden. Trotzdem war im Ansatz immer noch überschüssiges Diazoamidobenzol vorhanden. Daneben hatte sich Anilin gebildet. Die Reduction dieser Verbindung muss nach den Ergebnissen so gedeutet werden, dass im Wesentlichen Anilin und Phenylhydrazin entsteht. Das Hydrazoderivat

$$C_6H_5NH.NH.NH.C_6H_5$$

dürfte kaum erhältlich sein, es würde ohne Zweifel im Entstehen mit Phenylhydrazin unter Austritt von Ammoniak reagiren. Würde sich Diazobenzolhydrür — wenn auch nur intermediär — bilden, so würde sich dieser Körper wohl ebenfalls unter Ammoniakabgabe mit Phenylhydrazin umsetzen, Das Auftreten von Ammoniak konnte aber bei keinem der verschiedenen Ansätze beobachtet werden.[1])

---

[1]) Im Anschluss an obigen Versuch wurde die Gewinnung von Diazobenzolhydrür durch gelinde Reduction des Diazobenzols zu erreichen gesucht, erzielt wurde aber stets nur Diazoamidobenzol. Lässt man auf eine wässrige Lösung eines Diazobenzolsalzes sehr schwach procentiges Natriumamalgam einwirken, indem zugleich die Lösung constant essigsauer gehalten wird, so tritt eine gelblich gefärbte, flockige Masse auf, die sich als Diazoamidobenzol erweist.

Gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5N:N.SO_4H + Zn = C_6H_5N:NH + ZnSO_4,$$

hätte auch die Behandlung von Diazobenzolsulfat mit Zink einige Aussicht auf Erfolg gehabt. Wird aber eine gut abgekühlte Lösung von Diazobenzolsulfat mit Zinkstaub versetzt, der durch ein Rührwerk in ständiger Suspension gehalten wird, so entsteht unter Gasentwicklung ebenfalls Diazoamidobenzol.

27. Thiocarbanilid und Phenyhydrazin.

Obgleich nach den schon beschriebenen Versuchen über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Hydrazone die Resistenz der N = C-Gruppe festgestellt worden war, wurde dennoch zum weiteren Studium in dieser Richtung auch Thiocarbanilid herangezogen. Der Einfluss des an C sitzenden Schwefels konnte hier vielleicht doch eine gewisse Reactionsfähigkeit der Bindung N=C bedingen, schliesslich lag auch die Antheilnahme des Schwefels an der Reaction innerhalb einer gewissen Wahrscheinlichkeit, welche den Vorgang freilich zu einem complicirteren gestalten konnte. Eine directe Reduction konnte allerdings nur erwartet werden, wenn das Molekül Thiocarbanilid nach der Sulfhydratform $C_6H_5NH.C(SH)=N.C_6H_5$ reagiren würde; kam dagegen nur die normale Structur $C_6H_5NH.CS.NH.C_6H_5$ zur Geltung, so war höchstens die Verdrängung des einen oder auch der zwei Anilinreste durch den Phenylhydrazinrest vorauszusehen. Manche Reactionen, worunter auch die Löslichkeit des Thiocarbanilids in Alkalien gehört, sprechen für das Vorliegen der ersteren Form, und so war denn auch hier bei der Einwirkung von Phenylhydrazin die Hoffnung auf eine interessante Gestaltung der Verhältnisse nicht ohne Unterlage. In Wirklichkeit gestalteten sich dieselben sehr einfach.

Wird Thiocarbanilid mit freiem Phenylhydrazin im Ueberschuss auf dem Wasserbade erhitzt, so findet alsbald Lösung desselben statt. Zugleicher Zeit ist eine gleichmässige, aber nur kurze Zeit dauernde Gasentwicklung bemerkbar, die Gase bestehen aus einer Mischung von Stickstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Nach einigem weiteren Erhitzen erstarrt plötzlich der Ansatz zu einem Krystallbrei. Derselbe, mit

---

Uebrigens zeitigte ein Verkuppelungsversuch zwischen Diazobenzolchlorid und toluolsulfinsaurem Natron, der von anderer Seite und zu anderen Zwecken durchgeführt wurde, gleichfalls nur Diazoamidobenzol. Man ist versucht, auch dieses Ergebniss mit der reducirenden Eigenschaft der Sulfinsäure in Beziehung zu bringen.

Bei Einwirkung von kräftig wirkendem hydroschwefligsauren Zink auf Diazobenzolsulfat erhält man einen in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzp. 162° krystallisirenden Körper, über den gelegentlich referirt werden soll.

Alkohol gewaschen und dann mehrmals mit heissem Alkohol aufgenommen, ergiebt eine reichliche Ausbeute an schönen weissen Prismen vom Schmelzp. 177°. Dieses Produkt erwies sich als Diphenylthiosemicarbazid, $C_6H_5NHCS.NH.NH.C_6H_5$, das von Fischer aus Phenylsenföl und Phenylhydrazin gewonnen worden ist.

0,1542 Grm. Substanz gaben bei 11° u. 760 Mm. Luftdruck 23,3 Ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	17,28	17,36 %.

Es hatte demnach Phenylhydrazin in der Hauptsache nur verdrängend gewirkt, das Auftreten der erwähnten Gase im Beginn der Reaction liess allerdings die Hoffnung zu, dass möglicher Weise unter veränderten Versuchsbedingungen auch eine intensivere Wirkung des Phenylhydrazins zu erwarten sei. Aber die Modificationen aller Versuche ergaben stets nur als einziges Produkt das Thiosemicarbazid, das ganz besonders schön erhalten wurde, als in essigsaurer Lösung operirt wurde.

Es wurde nicht unterlassen, dass Diphenylthiosemicarbazid selbst auf sein Verhalten gegen Phenylhydrazin zu prüfen.

Wurden 25 Grm. des Derivates mit 11 Grm. Phenylhydrazin im Autoclaven auf 165°—170° erhitzt, so zeigte sich, dass kein Ammoniak und kein Schwefelwasserstoff, aber ca. 1600 Ccm. N entstanden waren. Im Autoclaven befand sich eine dunkelgefärbte Flüssigkeit von intensivem Geruch, wie solcher dem Phenylhydrazin eigen ist, das mit Hülfe von Bisulfit gewonnen wird. Bei der Destillation ging ein beträchtlicher Theil der Flüssigkeit bei 179°—182° über, diese Fraction erwies sich als Anilin. Der dickflüssige Destillationsrückstand schied nach langem Stehen eine minimale Menge von Krystallen ab, die, aus Benzol gereinigt, den Schmelzp. 153°—155° zeigten. Die Möglichkeit liegt nahe, dass sie Phenylsulfoharnstoff vorstellen, der bei 154° schmilzt und in Nadeln krystallisirt. Die Entstehung dieser Verbindung würde auch das Nichtauftreten von freiem Ammoniak im Ansatz erklärlich machen, was sich gebildet haben musste, da reichlich Anilin entstanden und anderseitig Phenylhydrazin verschwunden war.

28. Amidine und Phenylhydrazin.

Die Amidine, denen ebenfalls eine doppelte Kohlenstoffbindung eigen ist, von welcher wir schon erkannt haben, dass sie einer Reduction mittelst Phenylhydrazin nicht unterliegt, boten dennoch, ganz ähnlich wie Thiocarbanilid, Veranlassung zu einem näheren Studium, da bei einem eventuellen Eingriff des Phenylhydrazins die Reaction einen complexen Verlauf nehmen konnte. Zur Untersuchung wurde Methenyldiphenylamidin herangezogen und bei dessen Darstellung nach den Angaben von Wichelhaus die Beobachtung gemacht, dass, entgegen der Literaturangabe, Anilin nicht nur in höherer Temperatur, sondern schon bei Wasserbadtemperatur in kurzer Zeit oder selbst beim Stehenlassen in Zimmerwärme in einigen Stunden mit Orthoameisensäureäther reagirt. Diese leichte Reactionsfähigkeit der Base wurde auf ihre Verallgemeinerung geprüft, und es bestätigte sich, dass die primären Amine übereinstimmend in demselben Sinne reagiren. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurden mit leichter Mühe mehrere Methenylamidine gewonnen, welche in der folgenden Abhandlung behandelt werden sollen. Es war nach den mit Thiocarbanilid gesammelten Erfahrungen vorauszusehen, dass die erste Wirkung des Phenylhydrazins auf Methenyldiphenylamidin, $C_6H_5N=CH.NH.C_6H_5$, in einer Verdrängung des Anilinrestes durch den des stärker basischen Phenylhydrazins bestehen würde. Die erzielten Resultate bestätigten die Vermuthung.

Werden 10 Grm. Methenyldiphenylamidin mit 5 Grm. Phenylhydrazin und wenig Benzol auf dem Wasserbade ca. eine halbe Stunde lang erhitzt, so tritt unter schwacher Ammoniakentbindung eine tief orangerothe Färbung des Ansatzes ein. Lässt man das erhitzte Gemisch hierauf sich abkühlen, so beginnt bald die Krystallisation von glänzenden Blättern. Zur Reinigung krystallisirt man dieselben am besten aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn um. Die so gewonnene Substanz bildet weisse, silberglänzende, aber spröde Blätter vom Schmelzp. 106°—108°. Dieser Körper ist sehr empfindlich, beim Schmelzen färbt er sich unter Abgabe von Gasen orangeroth; auch auf dem kochenden Wasserbade, also noch unter der Schmelztemperatur, tritt dieselbe Zersetzung ein, indem wahrscheinlich formazylartige Produkte entstehen.

0,1726 Grm. Substanz gaben bei 15° u. 750 Mm. Druck 29,3 Ccm. N.

	Berechnet für $C_6H_5N=CH.NH.NHC_6H_5$:	Gefunden:
N	19,90	19,61 %.

Wird das Phenylhydrazinderivat mit freiem Phenylhydrazin weiter erhitzt, so findet unter kräftiger Reaction eine starke Abgabe von Stickstoff und von Ammoniak statt. Die Zersetzung ist eine totale, es können nach beendigter Reaction Benzol und Anilin durch Destillation getrennt werden; der Rückstand bildet eine dunkel gefärbte Schmiere.

29. Selbstreduction des Phenylhydrazins.

Als Schluss der Beschreibung der Reductionsversuche mittelst Phenylhydrazin möchte ich die Beobachtung erwähnen, dass das Reductionsmittel unter gewissen Umständen in sich selbst zerfällt, und hierbei gewissermassen sich selbst reducirt. Man kann diese Zersetzung entweder erreichen durch Erhitzen des Hydrochlorats oder noch besser durch Einschluss des freien Phenylhydrazins bei einer Temperatur von 300°. Die Zersetzung ist in letzterer Art in 3—4 Stunden quantitativ zu erreichen, was durch Messung der entwickelten Stickstoffmenge zu controliren ist. Der Inhalt des Autoclaven bildet ein Liquidum, das zur Hälfte aus Benzol, zur Hälfte aus Anilin besteht. Die Zersetzung verläuft also gemäss folgender Gleichung:

$$2C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_6 + 2N + C_6H_5NH_2 + NH_3.$$

IX. R. Walther: Ueber die Einwirkung von Orthoameisenäther auf primäre aromatische Amine.

Das Gesamtgebiet der Amidine umfasst ein stark ausgearbeitetes Feld der synthetischen organischen Chemie. Unter den Methoden zur Darstellung speciell der Methenylamidine figurirt eine solche, bei welcher Orthoameisenäther Verwendung findet. Die diesbezügliche Notiz rührt von Wichelhaus her. Aus der Beschreibung der Versuche ist zu ersehen, dass das angewandte Verfahren, nämlich Einschluss bei höherer Temperatur, ein wenig glattes Resultat ergeben haben muss, die Ausbeute war offenbar nur sehr gering. Thatsächlich finden wir ein Zurückgreifen auf diese Methode späterhin nicht mehr; denn obgleich über Methenyldiphenylamidin ausführlicher gearbeitet worden ist, wurden zwar typische, aber immerhin complicirte Verfahren verwendet, deren Ausbeuten zudem naturgemäss keine guten sein konnten.[1]) Es ist daher nicht verwunderlich, dass bis jetzt nur wenige phenylirte Methenylamidine beschrieben worden sind. In Wirklichkeit ist nun aber die Einwirkung von o-Ameisenäther auf primäre Amine eine sehr glatte, die Umsetzung geht in kürzester Zeit beim Erhitzen der Ingredienzien auf dem Wasserbade vor sich, sehr häufig sogar schon beim Stehenlassen des Ansatzes für 1—2 Tage. Diese Beobachtungen decken sich mit Versuchsresultaten, die kürzlich Claisen veröffentlicht hat. Ich hatte meine Untersuchung schon abgeschlossen, als die Publication Claisen's erschien.[2])

---

[1]) Methenyldiphenylamidin ist gewonnen worden:
1. aus Chloroform und Anilin, Hofmann, JB. 1858, 354;
2. aus o-Ameisenäther und Anilin, Wichelhaus, Ber. 2, 116;
3. aus Phenylisocyanat mit Anilin, Weith, Ber. 9, 454;
4. aus Ameisensäure und Anilin, von demselben;
5. aus Formanilid und Chlorameisenester, Lellmann, Ber. 14, 2512;
6. durch Einleiten von Salzsäuregas in erwärmtes Formanilid, Wallach, Ber. 15, 208;
7. durch Behandeln von Formanilid mit PCl_5, Wallach, Ann. Chem. 214, 233;
8. aus Formimidoäther und Anilin, Pinner, Ber. 16, 358.

[2]) Claisen, Ann. Chem. 287, 366; Walther, dies. Journ. [2] 52, 429.

Methenyldiphenylamidin, $C_6H_5N=CH.NH.C_6H_5$.

Die Umsetzung der Muttersubstanzen erfolgt innerhalb einer halben Stunde, wenn 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. o-Ameisenäther auf dem Wasserbade erhitzt werden. Ueberlässt man den Ansatz einer langsamen Abkühlung, so scheiden sich centimeterlange, glasglänzende, harte Prismen aus, versetzt man den Ansatz dagegen erst mit Alkohol und dann mit Wasser, so erhält man silberglänzende Blättchen. Das Amidin zerfällt, mit verdünntem Alkohol gekocht, sehr rasch in Anilin und Formanilid, es verbietet sich daher dieses Lösungsmittel zum Umkrystallisiren von selbst. Man kann zur Reinigung heisses Ligroïn verwenden. Schmelzp. 139°.

Löslichkeitsverhältnisse in:

Alkohol,	kalt:	leicht	löslich;	warm:	sehr leicht	löslich,	
Aether,	„	„	„	„	„	„	„
Benzol,	„	„	„	„	„	„	„
Ligroïn,	„	halb schwer	„	„	halb	„	„
Aceton,	„	spielend	„	„	spielend		„
Chloroform,	„	„	„	„	„		„.

Methenyl-di-o-tolylamidin, $C_6H_4CH_3N=CH.NH.C_6H_4CH_3$.

o-Toluidin setzt sich mit o-Ameisenäther mit derselben Leichtigkeit um wie Anilin. Nach dem Abkühlen des erhitzten Ansatzes scheiden sich nach längerem Stehen glasglänzende, harte Prismen ab, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder aus Ligroïn gereinigt werden können. Man erhält das reine Produkt entweder in Prismen oder in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 149°. Beim Verreiben im Mörser wird die Substanz stark und anhaltend elektrisch, welche Eigenthümlichkeit übrigens bei den sämmtlichen von mir dargestellten Amidinen zu beobachten ist.

Löslichkeitsverhältnisse in:

Alkohol,	kalt:	halb leicht	löslich;	warm:	leicht	löslich,	
Aether,	„	leicht	„	„	sehr leicht	„	
Benzol,	„	„	„	„	„	„	„
Ligroïn,	„	schwer	„	„	halb	„	„
Aceton,	„	spielend	„	„	spielend		„
Chloroform,	„	„	„	„	„		„.

Das Methenyl-di-o-Tolylamidin ist schon von Ladenburg aus Formotoluid, o-Toluidin und PCl_5 dargestellt worden.[1])

Methenyl-di-p-tolylamidin,
$C_6H_4CH_3N=CH.NH.C_6H_4CH_3$.

Diese Verbindung ist bis jetzt nicht gewonnen worden. Man erhält sie leicht, wenn man p-Toluidin mit o-Ameisenäther ca. 20 Minuten lang stark erwärmt. Beim Stehenlassen der abgekühlten Lösung kann man wasserhelle Prismen erhalten, die mehrere Centimeter lang werden.

Zur Reinigung nützt man am besten die leichte Löslichkeit des Amidins in heissem Ligroïn aus. Man erhält so entweder derbe Krystalle, häufig auch kleine Rosettenbildungen. Schmelzp. 141°.

0,2217 Grm. Substanz gaben bei 22° u. 761 Mm. Druck 25,7 Ccm. N.
0,1933 Grm. Substanz gaben 0,5667 Grm. CO_2 u. 0,1302 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,50	12,94 %
C	80,35	79,95 „
H	7,14	7,48 „.

Methenyl-di-m-nitrophenylamidin,
$C_6H_4NO_{2(m)}N=CH.NH.C_6H_4NO_{2(m)}$.

Man erhält die Verbindung, wenn Metanitroanilin mit einem geringen Ueberschuss von o-Ameisenäther für kurze Zeit über der freien Flamme erwärmt wird. Nach wenigen Minuten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Magma von schwachgelb gefärbten Krystallen, die zu kleinen Kügelchen vereint sind. Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol in verfilzten, weichen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 200° erhalten.

0,0957 Grm. Substanz gaben bei 22° u. 753 Mm. Druck 16,6 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	19,58	19,46 %.

Löslichkeitsverhältnisse in:

Alkohol,	kalt:	schwer	löslich;	warm:	halb schwer	löslich,
Aether,	„	„	„	„	schwer	„
Benzol,	„	„	„	„	halb schwer	„
Aceton,	„	halb leicht	„	„	leicht	„.

[1]) Ladenburg, Ber. 10, 1260.

Methenyl-di-p-nitrophenylamidin, $C_6H_4NO_{2\,(p)}N=CH.NH.C_6H_4NO_{2\,(p)}$.

Paranitroanilin ist in o-Ameisenäther verhältnissmässig schwer löslich, man ist daher genöthigt, anfangs über freier Flamme zu erhitzen, bis alles Nitroprodukt in Lösung gegangen ist. Wenn man hierauf auf dem Wasserbade weiter erhitzt, so scheiden sich nach einiger Zeit gelbliche, glänzende Blättchen aus. Der Körper ist durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, nur in warmem Aceton ist er leicht löslich. Schmelzp. 236°—237°.

0,1689 Grm. Substanz gaben bei 17° u. 760 Mm. Druck 28,8 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	19,58	19,71 %.

Methenyl-di-m-bromphenylamidin, $C_6H_4Br_{(m)}N=CH.NH.C_6H_4Br_{(m)}$.

Vermischt man Metabromanilin mit o-Ameisenäther, so macht sich eine schwache Wärmeentwicklung bemerkbar. Lässt man diesen Ansatz bei Zimmertemperatur stehen, so scheiden sich bald schön ausgebildete Prismen ab, deren Menge sich nach und nach vermehrt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade vollzieht sich die Umsetzung in wenigen Minuten.

Man erhält das Produkt entweder in silberglänzenden Blättchen oder in wasserhellen, kräftigen Prismen. Schmelzp. 135°.

0,1994 Grm. Substanz gaben bei 24° u. 756 Mm. Druck 14,8 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,91	8,26 %.

Formazylwasserstoff, $C_6H_5NH.N=CH.N=N.C_6H_5$.

Die Einwirkung von o-Ameisenäther auf Phenylhydrazin geht schon vor sich beim Stehen lassen der Mischung beider Körper, indem dieselbe eine dunkel orangerothe Färbung annimmt; sehr schnell tritt die Verfärbung auf beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Das Reactionsgemisch wird am besten mit Eisessig versetzt und nun mit viel Wasser ausgefällt. Es scheiden sich so rothgefärbte Blättchen aus, während zugleich die wässrige Mutterlauge eine schwache Gasentwicklung zeigt.

Dieselbe giebt beim Uebersättigen mit Ammoniak eine weitere Menge des rothgefärbten Körpers. Diese Ausfällungen bestehen aus zwei verschiedenen Körpern, aus Formylphenylhydrazin und aus Formazylwasserstoff, die durch Behandlung mit Ligroïn getrennt werden können, der Formazylwasserstoff geht leichter als das erstere Produkt in Lösung. Das relative Verhältniss beider wechselt bei den verschiedenen Ansätzen.

Der Formazylwasserstoff wird am besten aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Bei forcirter Abscheidung erhält man hochrothe, mikrokrystallinische Massen, bei langsamer Abkühlung dagegen rothe Krystalle mit violettem Flächenschimmer vom Schmelzp. 117°. Erwärmt man die hochrothen, mikrokrystallinischen Massen auf dem Wasserbade, so nehmen sie eine dunkelviolette Färbung an, indem zugleich etwas festgehaltenes Lösungsmittel verdampft.

0,1256 Grm. Substanz gaben bei 23° u. 753 Mm. Druck 27,8 Ccm. N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	25	24,71 %.

Erhitzt man salzsaures Phenylhydrazin mit o-Ameisenäther in kleinen Portionen, so findet Lösung statt, während etwas Chloräthyl entweicht. Die Reaction geht eine Zeit lang von selbst weiter. Die krystallinische Ausscheidung, die beim Abkühlen des Reactionsgemisches erfolgt, besteht neben wenig Formazylwasserstoff aus Formylphenylhydrazin.

Amidoazobenzol und o-Ameisenäther,
$C_6H_5N=N.C_6H_4N=CH.NH.C_6H_4.N=N.C_6H_5$.

Man erhält das Umsetzungsprodukt durch 15—20 Minuten langes Kochen der Ingredienzien. Dasselbe wird am besten aus Benzol oder Xylol umkrystallisirt und man erhält dann Prismen von goldgelber Farbe und einer gewissen Durchsichtigkeit oder Nädelchen von braunrother Farbe. Schmelzp. 191°—193°.

0,1419 Grm. Substanz gaben bei 23° u. 754 Mm. Druck 27,5 Ccm. N.
0,1823 Grm. Substanz lieferten 0,4968 Grm. CO_2 u. 0,0877 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
N	21,39	21,66 %
C	74,25	74,32 „
H	4,95	5,34 „.

Das Amidin ist in heissem Alkohol halb leicht, in heissem Benzol leicht löslich, sehr leicht in Aceton und Chloroform.

Methenylverbindung des Benzidins.

Benzidin setzt sich, mit einem Ueberschuss von o-Ameisenäther gekocht, alsbald um unter Bildung sehr schwer löslicher, krümliger Krystallmassen, deren Reinigung nicht recht gelingen wollte. Am besten kocht man die Masse mit Alkohol aus, man erhält dann eine sandige, bräunlichgrau aussehende Krystallmasse von hohem Schmelzpunkt.

Methenylverbindung der Pikraminsäure.

Uebergiesst man Pikraminsäure mit o-Ameisenäther, so beginnt in kürzester Zeit die Einwirkung. Durch Erhitzen wird die Umsetzung schnell zu Ende geführt. Leider ist es unmöglich, das Produkt reinigen zu können, da es durch absolute Unlöslichkeit in den indifferenten Lösungsmitteln ausgezeichnet ist. Mit viel Alkohol längere Zeit ausgekocht, bildet das Amidin ein moosgrünes Pulver vom Schmelzp. 183°—184°.

In meiner vorläufigen Mittheilung über die Darstellung erwähnter Amidine sprach ich die Hoffnung aus, dass es gelingen möge, Amidine mit gemischten Aminresten darzustellen.[1]) Die Einwirkung von o-Ameisenäther auf eine äquivalente Mischung zweier Amine würde kaum zu einem befriedigenden Resultat geführt haben. Dagegen war Aussicht vorhanden, in der Weise zum Ziele zu gelangen, dass man auf ein Amidin unter geeigneten Bedingungen ein freies Amin zur Wirksamkeit brachte. So sollte bei Verwendung von Methenyldiphenylamidin und freiem p-Toluidin die Reaction durch Verdrängung in folgender Weise verlaufen:

$$C_6H_5N=CH.NH.C_6H_5 + C_6H_4CH_3NH_2 =$$
$$C_6H_5N=CH.NH.C_6H_4CH_3 + C_6H_5NH_2.$$

Da p-Toluidin als stärker basisch anzusprechen ist als Anilin, so war ein solcher Reactionsverlauf als sehr wahrscheinlich anzunehmen. Die hierüber angestellten Versuche

[1]) Walther, dies. Journ. [2] 52, 430.

bestätigten diese Ansicht. Umgekehrt konnte durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Methenyl-di-p-tolylamidin die Reaction zu folgendem Verlauf gedrängt werden:

$$C_6H_4CH_3N{=}CH\,.\,NH\,.\,C_6H_4CH_3 + C_6H_5NH_2HCl =$$
$$C_6H_4CH_3N{=}CH\,.\,NH\,.\,C_6H_5 + C_6H_4CH_3NH_2HCl.$$

Beide Ansätze werden also nicht gleiche, sondern isomere Körper liefern müssen. In Verfolg dieser Reaction können sich sowohl ausgedehntere Studien über die relative Basicitätsgrössen der verschiedenen Amine anstellen lassen, als auch Einblicke gewinnen lassen in den Einfluss chemischer Radicale bei isomeren Verbindungen.

Wird Diphenylmethenylamidin mit 1 Mol. freien p-Toluidins längere Zeit erhitzt, so erhält man eine Abscheidung von Anilin. Das resultirende gemischte Amidin bildet schöne weisse Nadeln vom Schmelzp. 120°.

Das Studium dieser Verhältnisse ist von anderer Seite in Angriff genommen worden.

Ueber die Einwirkung von Thiophenol auf Diketone der aromatischen Reihe;

von

J. Troeger und A. Eggert.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Als Mercaptole sind von E. Baumann[1]) die Condensationsprodukte von Ketonen mit Mercaptanen bezeichnet worden. Dieselben bilden sich bei den Ketonen der Fettreihe beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch des Ketons und Mercaptans. Wendet man gemischte Ketone an, die ein aromatisches Radical enthalten, so ist es nöthig, um eine Condensation zu bewerkstelligen, das Salzsäuregas in das erwärmte

[1]) E. Baumann, über Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit Mercaptanen. Ber. 18, 887, sowie E. Baumann, Ber. 19, 2803.

Reactionsgemisch einzuleiten, während bei einer Condensation von Benzophenon und Mercaptan überdies noch stark Wasser entziehende Mittel, wie Chlorzink in Anwendung kommen müssen. Der Gedanke, welcher der vorliegenden Arbeit zu Grunde lag, war, eine Condensation von Diketonen mit Thiophenol zu versuchen und die eventuell hierbei entstehenden Thioäther mittelst oxydirender Mittel in Tetrasulfone überzuführen. Als Diketone, die leicht zu beschaffen sind, wurden zunächst Benzil und Chinon gewählt, wenngleich schon zu erwarten war, dass, nachdem es E. Baumann[1]) nicht gelungen war, Benzil und Anthrachinon unter den oben beschriebenen Umständen mit Mercaptanen zu condensiren, vielleicht auch eine Condensation dieser Diketone mit Thiophenol einige Schwierigkeiten bereiten würde. Die in der verschiedensten Weise modificirten Versuche lehrten, dass Thiophenol und Benzil sich durch Salzsäuregas weder in der Kälte noch beim Erwärmen, auch nicht bei Zusatz von geschmolzenem und dann gepulvertem Chlorzink condensiren lassen, sondern dass vielmehr das Thiophenol sich mit Benzil zu Desoxybenzoin unter gleichzeitiger Bildung von Phenyldisulfid umsetzt. Eine Condensation von Thiophenol und Chinon liess sich gleichfalls nicht bewerkstelligen, sondern es konnte hier nur ein Additionsprodukt gewonnen werden.

Benzil und Thiophenol.

Nachdem eine grosse Reihe von Versuchen, welche eine Condensation dieser beiden Körper bezweckten, erfolglos geblieben war und immer nur die Bildung von Phenyldisulfid erkennen liess, wurde zur Aufklärung dieser Reaction der Versuch in folgender Weise modificirt. Benzil wurde mit der doppelten Menge Thiophenol und geschmolzenem und dann pulverisirtem Chlorzink im Rohr ca. 10 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der nach dem Erkalten des Rohres festgewordene Rohrinhalt wird nun weiter mit heissem Wasser behufs Entfernung des Chlorzinks ausgezogen und, sofern wesentliche Mengen von unverändertem Thiophenol anwesend sind, noch mit ammoniakhaltigem Wasser geschüttelt. Der in Wasser

[1]) Ber. 19, 2804.

und Ammoniak unlösliche Rückstand wurde schliesslich aus Alkohol fractionirt krystallisirt. Die ersten Fractionen bestanden fast nur aus Phenyldisulfid, während die letzte Fraction ein Gemenge von letzterem und einem schwefelfreien Reactionsprodukte darstellte. Wurde nämlich die letzte Fraction mit kaltem, niedrig siedendem Petroläther behandelt, so ging das Disulfid in Lösung, während blättrige, schwefelfreie Krystalle zurückblieben, die als Desoxybenzoïn identificirt werden konnten. Die Umsetzung zwischen Benzil und Thiophenol bei Gegenwart von Chlorzink muss demnach im Sinne der nachstehenden Gleichung erfolgt sein:

$$C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 + 4C_6H_5SH = C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_5 + 2(C_6H_5)_2S_4 + H_2O.$$

Ist an sich die Entstehung des Desoxybenzoïns etwas befremdend, so wird sie doch bei weitem wahrscheinlicher, wenn man berücksichtigt, dass einerseits es Zinin[1]) gelang, das Benzil durch alkoholisches Schwefelammonium in Desoxybenzoïn überzuführen, andererseits dieselbe Umsetzung des Benzils von A. Jena[2]) durch Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat im Rohr auf 120° erzielt wurde. Es hat sonach bei der Bildung des Desoxybenzoïns aus Benzil und Thiophenol das letztere analog dem alkoholischen Schwefelammonium oder Kaliumsulfhydrat eine reducirende Wirkung geäussert, während das Chlorzink wasserabspaltend gewirkt hat.

Das Desoxybenzoïn, so wie es bei der fractionirten Krystallisation und nachheriger Behandlung mit Petroläther gewonnen wurde, bildete Tafeln vom Schmelzp. 55° — 55,5°, konnte jedoch nur unvollständig auf diese Weise von dem Phenyldisulfid getrennt werden. Letzteres entsteht in reichlicher Menge und wurde durch seinen Schmelzp. (60°) sowie eine Schwefelbestimmung als solches erkannt.

Schwefelbestimmung der bei 60° schmelzenden, in Nadeln krystallisirten Fraction:

0,6160 Grm. Substanz gaben 1,3055 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 29,1 % S, während sich für Phenyldisulfid S = 29,3 % berechnet.

Da die Trennung des Desoxybenzoïns vom Phenyldisulfid auf obige Weise viel Schwierigkeiten bereitet, weil beide Körper

[1]) Zinin, dies. Journ. **33**, 35.

[2]) A. Jena, Ann. Chem. **155**, 87.

in reinem Zustande denselben Schmelzpunkt besitzen, so wurde zur Trennung derselben bei allen weiteren Versuchen nachfolgender Weg eingeschlagen: Das Gemenge von Desoxybenzoïn und Phenyldisulfid, d. h. also das Reactionsprodukt, das sich nach Behandlung des Rohrinhalts mit Wasser und Ammoniak ergab, wurde in alkoholicher Lösung auf dem Wasserbade mit Zinkstaub längere Zeit erwärmt, und dann die Lösung vom Zinkstaub durch Filtriren getrennt. In der Lösung ist jetzt das Desoxybenzoïn neben Phenylzinkmercaptid enthalten. Wird nunmehr das alkoholische Filtrat mit Wasser stark verdünnt und dann concentrirte Salzsäure hinzugefügt, so wird aus dem Zinkmercaptid Thiophenol frei gemacht. Destillirt man jetzt mit Wasserdampf, so geht anfangs Alkohol und Thiophenol über; bei fortgesetztem Destilliren geht schliesslich das Desoxybenzoïn über, was sich daran erkennen lässt, dass die übergehenden Oeltropfen beim Erkalten erstarren. Ist dieser Punkt eingetreten, so wechselt man die Vorlage und äthert nach beendigter Destillation das Desoxybenzoïn aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroïn wurde das Produkt dann weiter gereinigt und lieferte Blättchen vom Schmelzp. 58°, während Desoxybenzoïn bei 60° schmelzen soll. Bei den verschiedensten Versuchen wurden Produkte erhalten, deren Schmelzpunkte zwischen 55° und 58° schwankten, mitunter bei unreinerem Material noch niedriger lagen. Diese Differenzen im Schmelzpunkte sind weiter nicht auffallend, wenn man in der Literatur die Schmelzpunktsangaben des Desoxybenzoïns verfolgt; so fand z. B. Zinin[1]) für dasselbe den Schmelzp. 47°, H. Limpricht und H. Schwanert[2]) denselben zu 54°—55°.

Die Elementaranalysen von Produkten verschiedener Darstellung ergaben nachfolgende Werthe.

1. 0,1550 Grm. Substanz gaben 0,4856 Grm. CO_2 = 85,44% C und 0,0872 Grm. H_2O = 6,25% H.

2. 0,1525 Grm. Substanz gaben 0,4800 Grm. CO_2 = 85,84% C und 0,0828 Grm. H_2O = 6,03% H.

3. 0,1593 Grm. Substanz gaben 0,5040 Grm. CO_2 = 86,3% C und 0,0995 Grm. H_2O = 6,9% H.

---

[1]) Zinin, dies Journ. **33**, 35.

[2]) H. Limpricht u. H. Schwanert, Ann. Chem. **155**, 61.

Für das Desoxybenzoïn berechnen sich aber die Werthe 85,71% C und 6,12% H, gemäss der Formel $C_{14}H_{12}O = C_6H_5CO . CH_2C_6H_5$.

Es ist somit bei der Einwirkung von Thiophenol auf Benzil nicht der gewünschte Thioäther entstanden, sondern der Process hat neben Phenyldisulfid nur Desoxybenzoïn ergeben.

Chinon und Thiophenol.

Da das Chinon den Charakter eines Diketons besitzt, so wurde ebenfalls versucht, ob sich nicht mit Hilfe von Salzsäuregas eine Condensation des Chinons mit Thiophenol bewerkstelligen liesse. Hierbei zeigte sich jedoch, dass bereits das Chinon schon durch das blosse Zusammenbringen mit Thiophenol eine Veränderung erfährt. Da in der Literatur eine additionelle Verbindung von Chinon und Phenol, das sog. Phenochinon[1]), $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5OH$ bekannt ist, so lag die Vermuthung nahe, dass auch das Thiophenol und Chinon ein ähnliches Additionsprodukt liefert. Es wurden deshalb, nachdem Condensation ausgeschlossen schien, die Versuchsbedingungen insofern abgeändert, als wir Chinon und Thiophenol, beide in Ligroïn gelöst, auf einander einwirken liessen. Sehr bald wurde die anfangs klare, gelbe Lösung dunkler unter gleichzeitiger Abscheidung von schönen broncefarbenen Krystallen. Nach dem Filtriren und Trocknen bilden dieselben dunkle, metallisch glänzende Blättchen oder Nadeln, die beim Zerreiben auf Porzellan eine blaue Farbe zeigen. Die Analysen lehrten, dass in dem erhaltenen Produkte eine additionelle Verbindung von der Formel $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5SH$, vorliegt.

Analysen:

1. 0,2192 Grm. Substanz gaben 0,5288 Grm. CO_2 = 65,8% C und 0,0968 Grm. H_2O = 4,8% H.
2. 0,2165 Grm. Substanz gaben 0,5172 Grm. CO_2 = 65,2% C und 0,0942 Grm. H_2O = 4,7% H.
3. 0,2105 Grm. Substanz gaben 0,2980 Grm. $BaSO_4$ = 19,4% S.

Die Formel $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5SH$ verlangt aber 65,85% C, 4,88% H und 19,51% S.

Die so erhaltene additionelle Verbindung von Chinon und Thiophenol ist in kaltem Ligroïn unlöslich, etwas löslich in

---

[1]) Nietzki, Ann. Chem. 215, 314 u. Hesse, das. 200, 251.

siedendem Ligroïn. Von den meisten üblichen Lösungsmitteln wird sie unter Abscheidung orangerother Krystalle zersetzt. Die von letzteren filtrirten Lösungen scheiden dann beim langsamen Verdunsten die ursprüngliche Verbindung wieder ab, so dass man annehmen muss, dass das Lösungsmittel einerseits zersetzend wirkt, andererseits aber die additionelle Verbindung in Form ihrer einzelnen Bestandtheile, d. h. als Chinon und Thiophenol in Lösung hält. Die vorerwähnte partielle Zersetzung wurde nicht eingehender untersucht, wurde jedoch in einer grossen Anzahl von Fällen beobachtet, unter anderem scheint sie auch einzutreten, wenn die Ligroïnlösung des Chinons mit Thiophenol längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. In lufttrocknem Zustande ist das Additionsprodukt von Thiophenol und Chinon sehr beständig, beim Erhitzen sublimirt es, indem vermuthlich zuerst das Chinon an den Gefässwänden sich absetzt, um sich bei weiterem Erhitzen wieder mit dem Thiophenol zu vereinigen. Erwähnt sei noch, dass die Schwefelbestimmung ziemliche Schwierigkeiten bereitete, sobald die Substanz mit Soda und Salpeter erhitzt wurde. Vermuthlich ist dieser Umstand darauf zurückzuführen, dass das Thiophenol sich leicht verflüchtigt, ohne von dem Salpetergemisch oxydirt zu werden.

Bestimmungen nach Carius erwiesen sich als unpraktisch, da die Rohre häufig zersprangen, in einem besonderen Falle sogar der Rohrinhalt einige Zeit nach dem Oeffnen des Rohrs erst explodirte.

Analog wie Chinon und Thiophenol setzt sich auch das erstere in Ligroïnlösung mit p-Thiokresol zu einer bronceartigen Verbindung um, die ebenfalls durch die meisten Lösungsmittel eine partielle Zersetzung erfuhr unter Abscheidung zinnoberrother, schwerer Krystalle. Auch Aethylsulfhydrat reagirt mit Chinon unter den erwähnten Verhältnissen und liefert ein dunkles, metallisch glänzendes Produkt.

Ueber ungesättigte Sulfone der Naphtalinreihe;

von

J. Troeger und K. Artmann.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Nachdem von R. Otto[1]) bereits eine ausführliche Arbeit über zwei ungesättigte Sulfone, das Allylphenylsulfon und das Allyl-p-tolylsulfon vorliegt, war es von Interesse, weitere ungesättigte Sulfone darzustellen und diese einem eingehenden Studium zu unterwerfen.

Dargestellt sind von uns das Allyl-β-naphtylsulfon und das Allyl-α-naphtylsulfon, näher untersucht ist in der Hauptsache nur die erstgenannte Verbindung.

Allyl-β-naphtylsulfon, $CH_2:CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$.

Zur Darstellung desselben wird β-naphtalinsulfinsaures Salz mit einem Ueberschuss von Allylbromid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Gemenge zu einem homogenen Brei zusammengesintert ist und alsdann der Ueberschuss vom Allylbromid bei Wasserbadwärme abdestillirt. Nachdem aus dem Rückstand das Bromnatrium sowie noch unverändertes sulfinsaures Salz durch kurzes Erwärmen mit Wasser beseitigt ist, wird der in Wasser unlösliche Antheil nach dem Trocknen aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man langgestreckte, weisse Nadeln vom Schmelzp. 95°, die löslich sind in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

Analysen:

1. 0,2132 Grm. Substanz gaben 0,5236 Grm. CO_2 = 66,97 % C und 0,1017 Grm. H_2O = 5,3 % H.

2. 0,8132 Grm. Substanz gaben 0,7910 Grm. $BaSO_4$ = 13,4 % S.

Die Formel $C_{13}H_{12}SO_2 = C_3H_5.SO_2.C_{10}H_7$ verlangt 67,2 % C, 5,2 % H und 13,8 % S.

---

[1]) R. Otto: über Allylphenylsulfon und Allyl-p-tolylsulfon, Ann. Chem. 283, 181.

Verhalten des Allyl-β-naphtylsulfons gegen Alkalilauge.

Während man früher allgemein annahm, dass die Sulfone im Gegensatz zu den Sulfinsäureestern nicht als verseifbar zu betrachten sind, hat E. Baumann[1]) neuerdings gezeigt, dass gewisse Sulfone hiervon eine Ausnahme machen. Er versteht unter Verseifbarkeit der Sulfone das leichte Zerfallen derselben in ihre Componenten bei der Einwirkung von Normalkalilauge. Ein in diesem Sinne mit dem Allyl-β-naphtylsulfon angestellter Verseifungsversuch lehrte, dass das genannte Sulfon unter der genannten Bedingung nicht als verseifbar anzusehen ist.

R. Otto[2]) beobachtete, dass sowohl Allylphenylsulfon als auch Allyl-p-tolylsulfon durch alkoholisches Kali in sulfinsaures Salz und Allylalkohol gespalten werden, d. h. also unter diesen Umständen sich verseifen lassen. Wurde das Allyl-β-naphtylsulfon in analoger Weise behandelt, so konnte weder Allylalkohol noch sulfinsaures Salz nachgewiesen werden. Das Reactionsprodukt erwies sich als stark verharzt und ergab bei entsprechender Reinigung nur einen bei 137° schmelzenden Körper, der identisch zu sein scheint mit demjenigen, der bei Behandlung des Sulfons mit Wasser unter Druck entsteht und über dessen Constitution weiter unten noch ausführlich die Rede sein wird.

Verhalten des Allyl-β-naphtylsulfons gegen Wasser.

Da, wie aus dem vorigen Capitel zu ersehen ist, das alkoholische Kali keine Verseifung des Sulfons bewirkt hatte, so lag der Gedanke nahe, dass der bei 137° schmelzende Körper durch Anlagerung von Wasser an das ungesättigte Sulfon entstanden ist, da bekanntlich Aetzalkalien vielfach eine derartige Rolle spielen. Die Literatur weist aber auch Belege auf, wonach ungesättigte Verbindungen schon durch die blosse Einwirkung von Wasser unter Druck eine Anlagerung von Wasser erfahren, z. B. geht die Fumarsäure, sofern sie mit viel Wasser auf 150° erhitzt wird, in die active Aepfelsäure[3]) über. Es

[1]) E. Baumann, Ber. 24, 2276.
[2]) R. Otto, Ann. Chem. 283. 186.
[3]) Bull. soc. chim. 30, 147.

war deshalb von Interesse, zu prüfen, ob bei der Einwirkung von Wasser unter Druck man zu demselben Körper vom Schmelzp. 137° gelangte. Zu diesem Zwecke wurde das Allyl-β-naphtylsulfon mit Wasser im Rohr mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand nach dieser Umsetzung aus unverändertem Sulfon, das als geschmolzene Masse am Boden des Rohres sich befand und aus feinen, blättrigen Krystallen, die in der wässrigen Flüssigkeit suspendirt waren. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle zeigten die letzteren den Schmelzp. 137° und erwiesen sich einerseits identisch mit dem Produkte, das durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Sulfon entstanden war, andrerseits mit demjenigen, das bei der Einwirkung von Wasser auf das Bromsubstitut des Normalpropyl-β-naphtylsulfons von der Formel $CH_3.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$ entsteht und in einem späteren Capitel näher beschrieben werden wird.

Es ist sonach bei der Behandlung des Sulfons mit Wasser unter Druck die Reaction im Sinne der nachstehenden Gleichung eingetreten.

$$CH_2:CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + H_2O = CH_3.CH.OH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7.$$

Analyse:

0,0946 Grm. Substanz gaben 0,2164 Grm. CO_2 = 62,3% C und 0,0479 Grm. H_2O = 5,6% H.

Die Formel $C_{13}H_{14}SO_3 = CH_3.CH.OH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$ verlangt 62,4% und 5,6% H.

Es ist somit ein Oxypropyl-β-naphtylsulfon entstanden.

Verhalten des Allyl-β-naphtylsulfons gegen nascirenden Wasserstoff.

Während das Allylphenylsulfon und das Allyltolylsulfon durch nascirenden Wasserstoff im Gegensatz zu den meisten, bisher bekannten Sulfonen eine Reduction erfahren, verhielt sich das Allyl-β-naphtylsulfon bei der Einwirkung von Zink und alkoholischer Salzsäure als völlig indifferent. Es konnte bei dem Versuche nur unverändertes Sulfon erhalten werden, nicht aber Naphtylsulfhydrat, welches doch bei einer Reduction hätte entstehen müssen.

Verhalten des Allyl-β-naphtylsulfons gegen Brom.

Das Allyl-β-naphtylsulfon vermag als ungesättigtes Sulfon unter Aufhebung der doppelten Bindung 2 Bromatome aufzunehmen, gemäss der Gleichung:

$$CH_2 : CH . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 + Br_2 = CH_2 . Br . CHBr . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7.$$

Zur Darstellung dieses Dibromides fügt man zu einer auf 50° erwärmten Lösung des Sulfons in Eisessig nach und nach unter Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge Brom und scheidet dann das gebildete Dibromid mittelst Wasser aus der Eisessiglösung ab. Nach dem Sammeln und Trocknen krystallisirt man aus Eisessig um und erhält so das Dibromid als feine, weisse Nädelchen vom Schmelzp. 85°. In Alkohol, Aether, Eisessig und Essigäther ist das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser. In sternförmig gruppirten Nadeln gewinnt man es beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol.

Analysen:

1. 0,4648 Grm. Substanz gaben 0,4450 Grm. AgBr, entsprechend 40,5% Br.

2. 0,2760 Grm. Substanz gaben 0,4032 Grm. CO_2 = 39,8% C und 0,0695 Grm. H_2O = 2,8% H.

Das Dibromid des Allylnaphtylsulfons von der Formel

$$C_{13}H_{12}Br_2SO_2 = C_3H_5 . Br_2 \; SO_2 . C_{10}H_7$$

verlangt 39,8% C, 3,0% H und 40,8% Br.

Verhalten des Dibromides des Allyl-β-naphtysulfons gegen Wasser.

Wird das erwähnte Dibromid mit Wasser bei gewöhnlichem Druck oder im Rohr bei 110° erwärmt, so tritt so gut wie keine Veränderung desselben ein. Erst beim mehrstündigen Erhitzen im Rohr auf 135° beobachtet man eine partielle Umsetzung. Nach dem Erkalten sind in der wässrigen Flüssigkeit weisse, nadelförmige, bromfreie Krystalle suspendirt, die wässrige Flüssigkeit reagirt sauer und enthält Bromwasserstoffsäure, während noch unverändertes Bromid als zusammengeschmolzene Masse sich am Boden des Rohres befindet. Das bei diesem Processe nicht umgesetzte Bromid lässt sich durch wiederholtes Erhitzen mit Wasser in den bromfreien Körper

umsetzen. Die Trennung des neuen Umsetzungsproduktes von dem Dibromid geschieht auf mechanischem Wege; zur Reinigung wird es aus Methylalkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man es in glänzend weissen Krystallen vom Schmelzp. 167°. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Was nun die Umsetzung des Dibromids mit Wasser betrifft, so war zu erwarten, dass die beiden Bromatome durch Hydroxylgruppen ersetzt werden würden, gemäss der Gleichung:

$$CH_2 . Br . CH . Br . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 + 2H_2O =$$
$$CH_2 . OH . CH . OH . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 + 2HBr.$$

Eine Verbindung aber von der Zusammensetzung $C_3H_5(OH)_2.SO_2.C_{10}H_7 = C_{13}H_{14}SO_4$ verlangt 58,64% C, 5,26% H und 12,03% S. Hiermit stimmten jedoch auf keinen Fall die Werthe überein, die bei den Analysen des Körpers vom Schmelzp. 167° erhalten wurden.

Analyse:

0,1021 Grm. Substanz gaben 0,2355 Grm. CO_2 = 62,9% C und 0,0470 Grm. H_2O = 5,0% H.

Wohl aber entsprechen die analytischen Daten einer Formel, die sich von der ursprünglich angenommenen, $C_{13}H_{14}SO_4$, um ein Minus von H_2O unterscheidet, denn die Formel $C_{13}H_{12}SO_3$ verlangt 62,9% C und 4,8% H.

Es ist somit die Umsetzung des Dibromids mit Wasser im Sinne der nachfolgenden Gleichung verlaufen:

$$C_3H_5Br_2 . SO_2 . C_{10}H_7 + H_2O = 2HBr + C_3H_5O . SO_2 . C_{10}H_7.$$

Hinsichtlich der Constitution der Verbindung vom Schmelzp. 167° wäre nun die einfachste Annahme, dass zunächst eine glycolartige Verbindung bei der Umsetzung entstanden sei und aus dieser durch Wasserabspaltung sich die anhydridartige Verbindung $C_3H_5O . SO_2 . C_{10}H_7$ gebildet habe, welche Annahme eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich hatte, da bereits in der Literatur analog zusammengesetzte Verbindungen bekannt sind, z. B. das Epichlorhydrin $CH_2 . CH . CH_2Cl$ (O). Dieser Annahme steht aber entgegen, dass sog. α-Alkylenoxyde, in denen zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch ein Sauerstoffatom gebunden sind, in der Fettreihe ausschliesslich nur aus Chlorhydrinen durch Einwirkung von Alkalien gebildet werden.

γ- und δ-Alkylenoxyde entstehen allerdings aus den zugehörigen Glycolen durch directe Entziehung von Wasser, wenn man die Glycole für sich erhitzt oder mit 50 procent. Schwefelsäure kocht, während α-Glycole unter diesen Bedingungen unter Abspaltung von Wasser in ungesättigte Alkohole, Aldehyde oder Pinakoline übergehen sollen.[1])

Ob in dem vorliegenden Falle nun eine von den erwähnten Verbindungen entstanden war, konnte vor der Hand nicht entschieden werden, da die Beschaffung der Verbindung vom Schmelzp. 167° in grösseren Mengen ziemlich viel Schwierigkeiten bereitete. Auffallend bleibt immerhin die Bildung dieser anhydrischen Verbindung, denn sowohl das Dibromid des Allylphenylsulfons als auch des Allyltolylsulfons zeigen ein anderes Verhalten. Beide lassen sich bei der Behandlung mit Wasser leicht und vollständig in die entsprechenden Glycole überführen.

Dass bei dem Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons die Umsetzung nur schwierig eintritt und dann auch nur verhältnissmässig geringe Mengen der Verbindung vvm Schmelzp. 167° ergiebt, findet vielleicht darin eine Erklärung, dass die bei dem Processe abgespaltene Bromwasserstoffsäure auf das entstandene Reactionsprodukt unter Rückbildung des Dibromids einwirkt. Alle weiteren Versuche, den Austausch der Bromatome in dem Dibromid gegen Hydroxyl durch Einwirkung anderer Agentien zu ermöglichen, erwiesen sich als erfolglos.

Verhalten des Allyl-β-naphtylsulfons gegen Bromwasserstoffsäure.

Da die Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Sulfon bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintrat, so wurde dieselbe bei höherer Temperatur versucht. Zu diesem Zwecke wird das Sulfon mit Eisessig, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist, mehrere Stunden im Rohr auf ca. 120° erhitzt. Giesst man nach vollendeter Einwirkung den Rohrinhalt in Wasser, so erhält man das Reactionsprodukt als eine etwas schmutzig gefärbte Masse. Aus derselben werden eventuell harzige Beimengungen durch Behandlung mit kaltem Aether entfernt und das so gewonnene Produkt behufs weiterer Reinigung aus

[1]) Ber. 18, 3285 u. 19, 2843.

Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so weisse, körnige Krystalle vom Schmelzp. 124°, die leicht löslich sind in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Analysen:

1. 0,3185 Grm. Substanz gaben 0,1919 Grm. AgBr = 25,6 % Br.
2. 0,2101 Grm. Substanz gaben 0,3800 Grm. CO_2 = 49,4 % C und 0,0090 Grm. H_2O = 4,3 % H.

Die Formel $C_3H_6Br . SO_2 . C_{10}H_7$ verlangt 49,8 % C, 4,1 % H und 25,5 % Br.

Es hat demnach, wie zu erwarten war, eine Anlagerung von Bromwasserstoff an das ungesättigte Sulfon stattgefunden gemäss der Gleichung:

$$CH_2 : CH . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 + HBr = CH_3 . CHBr . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7$$

und ist der entstandene Körper als ein Monobrompropyl-β-naphtylsulfon zu bezeichnen.

Verhalten des Monobrompropyl-β-naphtylsulfons gegen Wasser.

War es möglich in dem Bromwasserstoffadditionsprodukte des Allyl-β-naphtylsulfons das Bromatom gegen Hydroxyl auszutauschen, so musste eine Verbindung von der Formel $CH_3 . CH . OH . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7$ entstehen. Letzgenannte Strukturformel würde aber auch dem Körper entsprechen, der aus dem Allyl-β-naphtylsulfon durch die Behandlung mit Wasser sich bildet. Zur Prüfung der Identität dieser beiden, auf verschiedenem Wege erhaltenen Produkte wurde nachfolgender Versuch unternommen. Das Monobrompropyl-β-naphtylsulfon wurde mit Wasser 5 Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus unverändertem Bromprodukt und einem bromfreien Körper, der in der wässrigen Flüssigkeit in Form von glänzenden Nadeln suspendirt war.

Letztere wurden von dem unveränderten Ausgangsmaterial mechanisch getrennt und dann aus Methylalkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise gereinigt, bildet das Reactionsprodukt weisse Körner vom Schmelzp. 137°.

Analyse:

0,0853 Grm. Substanz gaben 0,1955 Grm. CO_2 = 62,5 % C und 0,0432 Grm. H_2O = 5,6 % H.

Die Formel $C_3H_6 . OH . SO_2 . C_{10}H_7$ verlangt 62,4 % C und 5,6 % H.

Sowohl die Analyse als auch der Schmelzpunkt beweisen somit die Identität des durch Einwirkung von Wasser auf das Brompropyl-β-naphtylsulfon entstandenen Körpers mit dem Produkte, das sich beim Erhitzen des Allyl-β-naphtylsulfons mit Wasser bildet. Es ist sonach bei der Behandlung des Monobrompropyl-β-naphtylsulfons mit Wasser ein Oxypropyl-β-naphtylsulfon gemäss der Gleichung:

$$CH_3.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + H_2O = CH_3.CH.OH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + HBr$$

gebildet worden.

Verhalten des Allyl-β-naphtylsulfons gegen Jodwasserstoffsäure.

Da die Ausbeute des Monobrompropyl-β-naphtylsulfons eine nicht allzu befriedigende war und grössere Mengen eines Monohalogenpropyl-β-naphtylsulfons behufs Ausführung weiterer Versuche sehr erwünscht waren, so wurde die Einwirkung von Jodwasserstoff auf das ungesättigte Sulfon ausgeführt in der Absicht, vielleicht auf diesem Wege eine vortheilhaftere Ausbeute zu erzielen. Zu diesem Zwecke wurde das Allyl-β-naphtylsulfon mit Eisesssig-Jodwasserstoff im Rohr mehrere Stunden auf 120° erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde analog dem Bromwasserstoffadditionsprodukt behandelt und ergab nach dem Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle glänzend weisse, körnige Krystalle, die sich beim längeren Liegen an der Luft gelb färben. Der Körper schmilzt bei 106°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther, weniger löslich in Aether, unlöslich in Petroläther.

Analyse:

0,2496 Grm. Substanz gaben 0,1597 Grm. AgJ = 34,4 % J, während der Jodgehalt der Formel $C_3H_6J.SO_2.C_{10}H_7$ sich zu 35,1 % J berechnet.

Das erwartete Monojodpropyl-β-naphtylsulfon von der Formel $CH_3.CH.J.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$ ist hiernach entstanden, doch liess auch hier die Ausbeute noch zu wünschen übrig und bereitete vor allem die Reinigung noch mehr Schwierigkeiten als beim Monobrompropyl-β-naphtylsulfon.

Verhalten des Monojodpropyl-β-naphtylsulfons gegen Wasser.

Wird das Jodwasserstoffadditionsprodukt des Allyl-β-naphtylsulfons auf die gleiche Weise mit Wasser behandelt wie das Bromwasserstoffadditionsprodukt, so gelangt man nach der Reinigung des Umsetzungsproduktes zu einem Körper vom Schmelzp. 137°, der identisch ist mit dem oben beschriebenen Oxypropyl-β-naphtylsulfon.

Verhalten des Monobrompropyl-β-naphtylsulfons gegen alkoholisches Kali.

Lässt man alkoholisches Kali auf die alkoholische Lösung des Bromproduktes reagiren, so findet Erwärmung statt. Man setzt deshalb zweckmässig das alkoholische Kali nach und nach bis zur schwach alkalischen Reaction zu, dunstet dann den Alkohol ab und laugt den Rückstand mit Wasser aus. Das in Wasser unlösliche, harzige Reactionsprodukt wird alsdann aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich zuerst langgestreckte, nadelförmige Krystalle, die durch ölige Bestandtheile verunreinigt sind, ab. Durch wiederholte, sorgfältige Krystallisation werden schliesslich halogenfreie Nadeln vom Schmelzp. 95° erhalten, die sich mit dem Allyl-β-naphtylsulfon als identisch erweisen. Es muss demnach die Einwirknng der Kalilauge in der aus der nachstehenden Gleichung ersichtlichen Weise erfolgt sein:

$$CH_3.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + KOH = KBr + H_2O + CH_2:CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7.$$

Verhalten des Dibromids des Allyl-β-naphtylsulfons gegen β-naphtalinsulfinsaures Salz.

Bereits R. Otto hat die Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf die Dibromide des Allylphenylsulfons und des Allyltolylsulfons untersucht und gefunden, dass bei dieser Reaction neben sehr wenig Trisulfon vorwiegend Disulfon gebildet wird. Eine ähnliche Erscheinung war nun auch bei der Einwirkung von β-naphtalinsulfinsaurem Salze auf das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons zu erwarten. Es wurden deshalb alle die-

jenigen Sulfone auf synthetischem Wege dargestellt, die eventuell bei der Einwirkung des sulfinsaurem Salzes auf das Dibromid entstehen konnten, nämlich:

1. das Propylen-β-dinaphtylsulfon,
$$CH_3 . CH(SO_2 . C_{10}H_7) . CH_2(SO_2 . C_{10}H_7),$$
2. das Trimethylen-β-dinaphtylsulfon,
$$CH_2(SO_2C_{10}H_7) . CH_2 . CH_2(SO_2C_{10}H_7)$$

und 3. das Allyl-β-trinaphtylsulfon,
$$CH_2(SO_2C_{10}H_7) . CH(SO_2C_{10}H_7) . CH_2(SO_2C_{10}H_7).$$

I. Darstellung des Propylen-β-dinaphtylsulfons. Man erhitzt Propylenbromid und β-naphtalinsulfinsaures Salz in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, indem man die sauer werdende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit neutralisirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird mit Wasser das gebildete Bromnatrium und unverändertes sulfinsaures Salz entfernt und der in Wasser unlösliche Rückstand dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Propylendinaphtylsulfon in Form von glänzenden, weissen, blättrigen Krystallen vom Schmelzp. 123°.

Analyse:

0,1922 Grm. Substanz gaben 0,4582 Grm. CO_2 = 65,01% C und 0,0872 Grm. H_2O = 5% H.

Die Formel $C_{23}H_{20}S_2O_4 = C_3H_6(SO_2 . C_{10}H_7)_2$ verlangt 65,09% C und 4,7% H.

II. Darstellung des Trimethylen-β-dinaphtylsulfons. Wird ganz analog dem Propylendinaphtylsulfon aus Trimethylenbromid und β-naphtalinsulfinsaurem Salz gewonnen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol unter Zusatz von Thierkohle gewinnt man das Sulfon als weissen Körper vom Schmelzp. 145°.

Analyse:

0,1066 Grm. Substanz gaben 0,2521 Grm. CO_2 = 64,4% C und 0,0449 Grm. H_2O = 4,6% H.

Diese Werthe stimmen, wenn auch nicht sehr scharf, aber auf die Formel $C_3H_6(SO_2C_{10}H_7)_2$, welche 65,09% C und 4,7% H verlangt.

III. Darstellung des Allyl-β-trinaphtylsulfons. Nachdem die Einwirkung des β-naphtalinsulfinsauren Salzes auf Allyltribromid in alkoholischer Lösung beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke sich als unzweckmässig erwiesen

hatte, wurde die Umsetzung im Rohr bei 120° erzielt. Der Rohrinhalt wurde vom Alkohol befreit und nach Behandlung des Rückstandes mit Wasser der in letzterem unlösliche Antheil in einer Mischung von Eisessig und Benzol gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich zunächst ein weisser, flockiger Körper ab, der bei 230° schmilzt, schwer löslich ist in Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkohol und Aether und dessen Analyse die für das Allyl-β-trinaphtylsulfon berechneten Werthe ergab.

Analyse:

0,1700 Grm. Substanz gaben 0,4020 Grm. CO_2 = 64,49% C und 0,0678 Grm. H_2O = 4,4% H.

Die Formel des Allyltrinaphtylsulfons $C_{33}H_{26}S_3O_6 + C_3H_5(SO_2C_{10}H_7)_3$ verlangt 64,49% C und 4,2% H.

Diese Verbindung stellt also das normale Reactionsprodukt dar, wie solches bei der Einwirkung von naphtalinsulfinsaurem Salz auf Allyltribromid vorauszusehen war, gemäss der Gleichung:

$$CH_2 . Br . CH . Br . CH_2Br + 3C_{10}H_7SO_2Na = 3NaBr + CH_2(SO_2C_{10}H_7) . CH(SO_2C_{10}H_7) . CH_2(SO_2C_{10}H_7).$$

In der Mutterlauge vom Allyltrinaphtylsulfon findet sich jedoch neben harzigen Produkten noch ein in rogensteinartigen Gebilden krystallisirender Körper vom Schmelzp. 157°. Derselbe tritt auch auf, wenn man, wie aus dem weiter unten Angeführten hervorgeht, naphtylsulfinsaures Salz auf das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons einwirken lässt.

IV. Einwirkung von β-naphtylsulfinsaurem Salz auf das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons. Wird das Dibromid mit dem sulfinsauren Salze in alkoholischer Lösung mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt, indem hierbei die sauer werdende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Natronlauge neutralisirt wurde, so beobachtet man die Abscheidung eines weissen Körpers, der mit dem aus der alkoholischen Lösung gewonnenen Sulfon sich identificiren liess. Wird nun nach dem Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Körper die alkoholische Lösung durch Abdunsten vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Wasser behandelt und der in Wasser unlösliche Antheil schliesslich in Eisessig oder Alkohol gelöst, so erhält man neben harzigen Bestandtheilen weisse, rogensteinförmige Krystallgebilde vom Schmelzp. 157°. Neben diesem

Produkte konnte ein zweites Produkt von anderem Schmelzpunkte nicht isolirt werden. Es konnte also die Umsetzung des Dibromids mit dem sulfinsauren Salze nicht im Sinne der Gleichung:

$$CH_2 . Br . CH . Br . CH_2 . SO_2C_{10}H_7 + 2C_{10}H_7SO_2Na = 2NaBr + C_3H_5(SO_2 . C_{10}H_7)_3$$

verlaufen sein, denn sonst hätte ja das oben erwähnte Allyl-β-trinaphtylsulfon, dessen Structurformel nicht zweideutig sein kann, d. h. ein Sulfon also vom Schmelzp. 230° entstehen müssen. Eine derartige Abweichung von dem durch die erwähnte Gleichung angedeuteten Processe war zwar auffallend, jedoch erklärlich, nachdem R. Otto[1]) bereits constatirt hatte, dass die Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf das Dibromid des Allylphenylsulfons nicht nur in normaler Weise, d. h. unter Bildung eines Allyltriphenylsulfons verläuft, sondern dass dieses nur in untergeordneter Menge neben dem Diphenylsulfonpropan gebildet wird. Eine analoge anormale Erscheinung, d. h. die Bildung eines Dinaphtylsulfonpropans wurde denn auch bei der Behandlung des Dibromids mit naphtalinsulfinsaurem Salz constatirt und ist dieselbe darauf zurückzuführen, dass bei der Einwirkung von β-naphtalinsulfinsaurem Salz auf das Dibromid gleichzeitig Wasser zersetzend wirkt, indem Wasserstoff an Stelle eines Bromatoms tritt und Naphtalinsulfonsäure gebildet wird, wofür denn auch die Thatsache spricht, dass die Flüssigkeit trotz wiederholter Neutralisation immer wieder saure Reaction zeigte. Es ist sonach die Umsetzung des Dibromids mit dem sulfinsauren Salze im Sinne der nachstehenden Gleichung erfolgt:

$$C_3H_5Br_2 : SO_2 . C_{10}H_7 + 2C_{10}H_7 . SO_2Na + H_2O = C_3H_6(SO_2C_{10}H_7)_2 + 2NaBr + C_{10}H_7SO_3H.$$

Die Analyse des Reactionsproduktes, erhalten aus dem Dibromid und sulfinsaurem Salze (Schmelzp. 157°), ergab folgende Resultate.

Analyse:

0,1660 Grm. Substanz gaben 0,3924 Grm. CO_2 = 64,5% C und 0,0682 Grm. H_2O = 4,6% H.

Die Formel $C_3H_6(SO_2C_{10}H_7)_2$ verlangt C = 65,0% und H = 4,7%.

---

[1]) R. Otto, Ann. Chem. 283, 195.

Wie aus dem oben Gesagten zu ersehen, war also das Allyl-β-trinaphtylsulfon nicht entstanden, sondern schien hier nur ein Dinaphtylsulfonpropan vorzuliegen. Für ein derartiges Disulfon waren nun aber von vornherein zwei Möglichkeiten denkbar, da entweder das Bromatom am mittelständigen oder das am endständigen Kohlenstoffatom der Allylgruppe durch Wasserstoff ersetzt sein konnte. Im ersteren Falle hätte dann, wie aus den nachstehenden Gleichungen ersichtlich wird, ein vom Propylenbromid, im zweiten Falle ein vom Trimethylenbromid sich ableitendes Disulfon entstehen müssen.

I.
$$\begin{array}{l} CH_2 . Br \\ | \\ CH . Br \\ | \\ CH_2 . SO_2 C_{10} H_7 \end{array} + 2 C_{10} H_7 SO_2 Na + H_2O =$$
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH . SO_2 . C_{10} H_7 \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_{10} H_7 \end{array} + 2 NaBr + C_{10} H_7 SO_3 H.$$

Propylendinaphtylsulfon.

II.
$$\begin{array}{l} CH_2 . Br \\ | \\ CH . Br \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_{10} H_7 \end{array} + 2 C_{10} H_7 SO_2 Na + H_2O =$$
$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_2 . C_{10} H_7 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_{10} H_7 \end{array} + 2 NaBr + C_{10} H_7 SO_3 H.$$

Trimethylendinaphtylsulfon.

Der Schmelzpunkt des Propylen-β-dinaphtylsultons (erhalten aus Propylenbromid und β-naphtalinsulfinsaurem Salz) war aber zu 123° gefunden, während derjenige des Trimethylen-β-dinaphtylsulfons (aus Trimethylenbromid und β-naphtalinsulfinsaurem Salz gewonnen) sich zu 145° ergab. Mit diesen Disulfonen kann aber das Reactionsprodukt aus naphtalinsulfinsaurem Salz und Dibromid, das den Schmelzp. 157° zeigt, nicht identisch sein. Es bleibt deshalb nur die Möglichkeit, dass in dem erwähnten Reactionsprodukte (Schmelzp. 157°) eine dem Propylen-β-dinaphtalinsulfon stereoisomere Verbindung vorliegt, welche

Annahme keinerlei Schwierigkeiten bietet, da das aus der nachstehenden Formel ersichtliche asymmetrische Kohlenstoffatom

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7 \\ | \\ CH_2 \cdot SO_2C_{10}H_7 \end{array}$$

eine derartige Möglichkeit keineswegs ausschliesst, andererseits aber auch schon R. Otto[1]) eine ganz analoge Erscheinung bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf das Dibromadditionsprodukt des Allylphenylsulfons beobachtet hat.

War auch von vornherein durch die Verschiedenheit der Schmelzpunkte die Bildung eines Allyltrinaphtylsulfons ausgeschlossen, so waren doch andererseits die Schwankungen zwischen der procent. Zusammensetzung des Allyl-β-trinaphtylsulfons und eines Propylen-β-dinaphtylsulfons so gering, dass relativ kleine Analysenfehler zu falschen Schlüssen Veranlassung hätten geben können. Um diesen Vorwurf zu beseitigen, wurde deshalb die Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons noch in den Rahmen dieser Arbeit eingeschlossen, da hier, wie aus nachstehenden Daten zu ersehen, grösseren Schwankungen im Kohlenstoffgehalt und Wasserstoffgehalt der Reactionsprodukte die Frage besser entscheiden liessen, ob bei der Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons ein Disulfon oder ein Trisulfon entstanden ist.

Allyldiphenylnaphtylsulfon,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7 \end{array},$$

verlangt 58,3% C, während ein Propylenphenylnaphtylsulfon,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot SO_2C_{10}H_7 \end{array},$$

andererseits 60,9% C verlangt, so dass also hier sicher durch die Analyse sich entscheiden liess, welches der beiden Produkte entstanden ist.

---

[1]) R. Otto, Ann. Chem. 283, 199.

V. Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons. Benzolsulfinsaures Salz und Dibromid wurden mehrere Tage in alkoholischer Lösung erhitzt, indem dafür Sorge getragen, dass die sauer werdende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit neutral gemacht wurde. Der nach dem Abdunsten des Alkohols verbleibende Rückstand wurde alsdann mit Wasser behandelt, und der in Wasser unlösliche Antheil durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. So wurde das Reactionsprodukt in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 123° erhalten.

Analyse:

0,2414 Grm. Substanz gaben 0,5346 Grm. CO_2 = 60,4 % C und 0,1017 Grm. H_2O = 4,7 % H.

Die analytischen Daten stimmen auf die Formel

$$C_3H_6(SO_2C_6H_5)(SO_2 . C_{10}H_7),$$

denn diese verlangt 60,9 % C und 4,8 % H.

Es ist also die Umsetzung des Dibromids und des benzolsulfinsauren Salzes im Sinne der nachstehenden Gleichung erfolgt:

$$\begin{array}{l} CH_2 . Br \\ | \\ CH . Br \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 \end{array} + 2C_6H_5SO_2Na + H_2O =$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH . SO_2 . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 \end{array} + 2NaBr + C_6H_5SO_2OH$$

und ein Phenylsulfonnaphtylsulfonpropan entstanden, wodurch die schon oben ausgesprochene Ansicht, dass in dem Reactionsprodukte von β-naphtalinsulfinsaurem Salz und Dibromid ein Propylen-β-dinaphtylsulfon vorliegt, eine weitere Bestätigung findet.

Verhalten des Dibromids des Allyl-β-naphtylsulfons gegen β-Naphtylsulfhydrat.

Der Versuch bezweckte die Darstellung eines Dithioäthers und die Bildung des Allyltrinaphtylsulfons durch Oxydation

des resultirenden Thioäthers. Der Thioäther konnte auf die nachfolgende Weise gewonnen werden, hingegen blieben alle Versuche, den Thioäther zu oxydiren, erfolglos, da entweder keine Veränderung oder völlige Zerstörung desselben eintrat. Die Umsetzung des Dibromids mit dem Naphtylsulfhydrat, das in Form seines Natriumsalzes zur Anwendung kam, musste gemäss der folgenden Gleichung verlaufen:

$$C_2H_3Br_2 . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 + 2C_{10}H_7SNa =$$
$$C_2H_3(SC_{10}H_7)_2 . CH_2 . SO_2 . C_{10}H_7 + 2NaBr.$$

Zur Gewinnung des Thioäthers wurden zu 8,2 Grm. β-Naphtylsulfhydrat in absolut alkoholischer Lösung nach und nach 1,2 Grm. Natrium gefügt und die Lösung nach Zusatz von 10 Grm. Dibromid längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Umsetzung wurde der Alkohol abgedunstet, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und der in Wasser unlösliche Antheil durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Man erhält so kleine, gelbliche Körner, die bei 129° schmelzen und in Aether, Aethyl- und Methylalkohol sich nicht lösen.

Analyse:

0,1764 Grm. Substanz gaben 0,4640 Grm. CO_2 = 71,7 % C und 0,0768 Grm. H_2O = 4,8 % H.

Die Formel $C_2H_3(S . C_{10}H_7)_2 . CH_2SO_2 . C_{10}H_7 = C_{33}H_{26}S_2O_2$ verlangt 72 % C und 4,7 % H.

Verhalten des Monobrompropyl-β-naphtylsulfons gegen β-naptalinsulfinsaures Salz und β-Naphtylmercaptid.

Das Monobrompropyl-β-naphtylsulfon, welches durch Bromwasserstoffanlagerung an das Allyl-β-naphtylsulfon gewonnen worden war, hätte bei der Einwirkung von sulfinsaurem Salz ein Propylen-β-dinaphtylsulfon liefern müssen. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche verliefen jedoch wenig günstig, da die Ausbeuten mangelhaft waren und eine Reinigung des Reactionsproduktes viel Schwierigkeiten bereitete, so dass aus Mangel an Ausgangsmaterial schliesslich die Versuche abgebrochen werden mussten. Fast ebenso ungünstig verliefen Versuche, bei denen das Bromprodukt mit Naphtylmercaptid

behandelt wurde. Auch hier ergab das stark verharzte Reactionsprodukt eine sehr schlechte Ausbeute, so dass auch in diesem Falle eine eingehendere Untersuchung unterbleiben musste.

Allyl-α-naphtylsulfon, $CH_2:CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$.

Zur Darstellung desselben wurden Allylbromid und α-naphtalinsulfinsaures Salz in bekannter Weise erhitzt, das Reactionsprodukt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Allylbromides mit Wasser behandelt und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein Oel, das nach einiger Zeit erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Allyl-α-naphtylsulfon in monoklinen Säulen vom Schmelzp. 67°.

Analyse:

1. 0,2675 Grm. Substanz gaben 0,6555 Grm. CO_2 = 66,8% C und 0,1252 Grm. H_2O = 5,2% H.
2. 0,2060 Grm. Substanz gaben 0,2118 Grm. $BaSO_4$ = 14,1% S.

Die Formel $C_{13}H_{12}SO_2$ verlangt 67,2% C, 5,2% H und 13,8% S.

Durch Einwirkung von Brom auf das in Eisessig gelöste Sulfon konnte das Dibromid bisher nur als Oel erhalten werden. Auch das Bromwasserstoffadditionsprodukt des Allyl-α-naphtylsulfons konnte anfangs nur als Oel gewonnen werden, doch wird dasselbe beim längeren Stehen krystallinisch. Ueber weitere Versuche mit dem Allyl-α-naphtylsulfon hoffen wir demnächst ausführlicher berichten zu können.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

37. C. Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine.

V. Abhandlung.

P. Brandes und **C. Stoehr**: Synthese von Trimethylpyrazin und Tetramethylpyrazin.

Wie das leicht zugänglich gewordene 2, 5-Dimethylpyrazin abgebaut werden konnte zum Monomethylpyrazin und zum Pyrazin selbst[1]), so lieferte dasselbe auch das Material zum Aufbau der höher methylirten Homologen, zur Synthese des dreifach und des vierfach methylirten Pyrazins. Hierzu bot das Erhitzen mit Methylalkohol und Chlorzink Aussicht auf Erfolg oder aber die Einwirkung höherer Temperatur auf die Halogenmethylate, wobei eine Wanderung der Methylgruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff des Pyrazinkerns erwartet werden durfte, eine Umlagerung ähnlich jener, welche A. W. Hofmann zuerst bei den alkylirten Anilinen beobachtet hat und wie sie später in der Pyridinreihe, in jüngster Zeit[2]) auch in der Pyrrolreihe behufs Synthese höher substituirter Homologen mit Erfolg ausgeführt wurde.

Jene erste Methode, das Erhitzen von Dimethylpyrazin mit Methylalkohol bei Gegenwart von sorgfältig entwässertem Chlorzink, führte zwar zur Bildung höher methylirter Homologen, wie unzweifelhaft ermittelt werden konnte, doch liess diese Reaction hinsichtlich ihres quantitativen Ergebnisses so viel zu wünschen übrig, dass von ihrer Ausführung Abstand genommen wurde; das meiste Dimethylpyrazin wurde unverändert zurück erhalten. Auch beim Erhitzen von Dimethylpyrazin-Jodmethylat wurden keine günstig zu nennenden Resultate erzielt, wenn auch hier die erwartete Bildung von Trimethylpyrazin, sowie die nicht erwartete Bildung des durch sein grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Tetra-

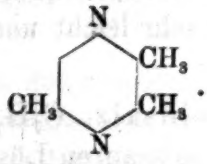
[1]) Dies. Journ. [2] 51, (1895), 463.
[2]) Pictet u. Crépieux, Ber. 28, (1895), 1904.

methylpyrazins leicht festgestellt werden konnte. Weit günstiger gestaltete sich die Anwendung des Brommethylates. Seine Darstellung geschah durch Vereinigung molekularer Mengen Dimethylpyrazin mit abgekühltem, flüssigem Brommethyl und Einschliessen des Gemisches in Glasbirnen. Die Vereinigung zum Brommethylate vollzieht sich ohne jede Erwärmung; nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist das Ganze zu einer harten, farblosen, resp. blendend weissen Krystallmasse erstarrt. Diese wurde in Einschmelzröhren während 6 Stunden auf 270°—280° erhitzt. Der theilweise kohlige Röhreninhalt enthielt neben geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich der Benzolreihe und gleichfalls nicht beträchtlichen Mengen von zurückgebildetem Dimethylpyrazin der Hauptsache nach das Trimethylpyrazin, daneben aber auch recht beträchtliche Quantitäten von Tetramethylpyrazin. Der ziemlich glatte Zerfall der Pyrazinhalogenmethylate in ihre Componenten bei höherer Temperatur macht die Bildung auch dieser letzten Base leicht erklärlich. Zur Anwendung gelangten etwa $1^1/_2$ Kilo Dimethylpyrazin-Brommethylat, entsprechend ca. $^3/_4$ Kilo der Base. Das Ergebniss waren 100 Grm. Rohbase, welche zunächst der fractionirten Destillation unterworfen wurden. Nach mehrfach wiederholter Fractionirung wurden erhalten:

Unter 100° ein leicht flüchtiges Destillat, anscheinend Aminbasen der Fettreihe	2,5 Grm.
von 100°—160° (zumeist von 150°—160°)	10,5 „
„ 160°—165°	6,5 „
„ 165°—170°	7 „
„ 170°—175°	47 „
„ 175°—180°	3,5 „
„ 180°—190°	3,5 „
Aus den Fractionen oberhalb 175° konnte nach jedesmaliger Destillation das Tetramethylpyrazin durch Abkühlung krystallinisch ausgeschieden werden; auf diese Weise gelang die Isolirung von	16 „
	96,5 Grm.

Behufs weiterer Reinigung der so gewonnenen Produkte wurden die verschiedenen in Frage kommenden Fractionen in die Quecksilbersalze übergeführt und daraus die Basen regenerirt. Im Folgenden soll eingehendere Mittheilung über dieselben gemacht werden.

Trimethylpyrazin, $C_7H_{10}N_2$,



Das Trimethylpyrazin, wie es mit Hilfe seines Quecksilbersalzes aus der Fraction 170°—175° in reinem Zustande erhalten wurde, bildet eine farblose, wasserklare, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche durch Abkühlung bis 0° nicht in starren Zustand übergeführt werden konnte. In Wasser löst sich die Base in jedem Verhältniss; dabei tritt anfänglich Erwärmung ein, also wohl Hydratbildung. Gleich den übrigen Pyrazinen ist das Trimethylpyrazin ein für sich sowohl, wie mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtiger Körper; in seinem Geruch ähnelt es am meisten dem Dimethyläthylpyrazin. Seine Constitution ergiebt sich aus der Bildung; bei dem völlig symmetrischen Bau des Pyrazinmoleküls lässt die Theorie nur ein einziges trimethylirtes Homologe voraussehen.

Das Trimethylpyrazin siedet ohne jegliche Zersetzung bei 171°—172° (735 Mm.; Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sein spec. Gew. ist kleiner als das des Wassers; es wurde gefunden:

= 0,9958 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°,
= 0,9787 bei 18°, bezogen auf Wasser von 4°.

0,1476 Grm. gaben 30,2 Ccm. N bei 733,8 Mm. und 14,5°.

0,1714 Grm. (der Fraction 170°—175°) gaben 0,4296 Grm. CO_2 und 0,1297 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2$:	Gefunden:
C	68,85	68,37 %
H	8,20	8,40 „
N	22,95	23,16 „
	100,00	99,93 %.

In seinen Salzen tritt das Trimethylpyrazin meist einsäurig auf wie seine Homologen, desgleichen in seinem Verhalten gegen Jodmethyl; nur Pikrinsäure gegenüber fungirt es, gleich dem nächst höheren Homologen, dem Tetramethylpyrazin, ausschliesslich als zweisäurige Base. Charakteristisch sind namentlich einige Doppelsalze, so in erster Linie das Goldsalz. Dieses, sowie auch das Platinsalz erleiden leicht

die bei den Pyrazinbasen oft erwähnte Modification, Umwandlung in salzsäurefreie Salze; besonders bei allen Goldsalzen findet diese Zersetzung sehr leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Das normale Goldsalz, $C_7H_{10}N_2 . HCl . AuCl_3 + H_2O$, scheidet sich aus einer salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Goldchlorid zunächst in feinen Oeltröpfchen ab, welche jedoch bald sich umwandeln in derbe, blättrige oder prismatische Krystalle von goldgelber Farbe. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwierig löslich, kann ohne Zersetzung nur aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden; weit leichter löst es sich in Alkohol. Im wasserhaltigen Zustand schmilzt es schon auf dem Wasserbade, bei ca. 72°, wasserfrei erst bei 110° ohne Zersetzung und Gasentwicklung zu einem rothgelben Oel. Sein Krystallwasser verliert das Salz ziemlich rasch über Schwefelsäure im Exsiccator.

0,6673 Grm. lufttrocknes Salz verloren im Exsiccator über H_2SO_4 in einem Tage 0,0212 Grm., d. i. 3,17 %, in fünf Tagen 0,0226 Grm., d. i. 3,38 %.

0,1613 Grm. lufttrocknes Salz hinterliessen bei directem Glühen 0,0664 Grm. met. Gold.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2.HCl.AuCl_3+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,75	3,38 %
Au	41,07	41,16 „ .

Dieses normale Salz geht beim Uebergiessen mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rasch beim Erhitzen über in das

modificirte Goldsalz, $C_7H_{10}N_2 . AuCl_3$. Bei diesem Erhitzen schmilzt zunächst das normale Salz unter Wasser zu einem gelbrothen Oel, wandelt sich hierauf aber schnell um in ein schwer lösliches, lichtgelbes Produkt, welches aus schön ausgebildeten mikroskopischen Prismen von hellgelber Farbe besteht. In Wasser ist dieses salzsäurefreie Goldsalz nur sehr schwer löslich, leichter und ohne Zersetzung in Alkohol; aus seiner alkoholischen Lösung scheidet es sich in prachtvoll ausgebildeten, glänzenden, prismatischen Krystallen ab. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt es bei 137°—138° zu einem rothgelben Oel, welches bei wenig gesteigerter Temperatur dunkel wird und unter Gasentwicklung Zersetzung erleidet.

0,1776 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,0825 Grm. Gold.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 . AuCl_3$:	Gefunden:
Au	46,33	46,45 %.

Platinsalze. Gleich anderen Pyrazinen bildet das Trimethylpyrazin Platinsalze verschiedener Zusammensetzung, welche unter ungünstigen Versuchsbedingungen vielfach gleichzeitig nebeneinander auftreten, was ihre Reindarstellung erschwert.

Das Salz, $\left.\begin{matrix} C_7H_{10}N_2 . HCl \\ C_7H_{10}N_2 \end{matrix}\right\} PtCl_4$, wurde unter folgenden Umständen erhalten: $^1/_2$ Grm. Base wurde in der Kälte versetzt mit 2 Grm. $PtCl_4$ in 20—25 Ccm. Wasser, dem 3 Ccm. verdünnte Salzsäure zugesetzt waren. Die klare Lösung schied beim Stehen über Schwefelsäure schöne, glänzende, tafelförmige Krystalle aus von goldgelber Farbe und wasserfrei.

0,2455 Grm. verloren bei 100° nichts an Gewicht und hinterliessen 0,0794 Grm. met. Platin.

	Berechnet für $\left.\begin{matrix} C_7H_{10}N_2 . HCl \\ C_7H_{10}N_2 \end{matrix}\right\} PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	31,52	32,34 %.

Aus den Mutterlaugen dieses Salzes schied sich beim weiteren Eindunsten über Schwefelsäure das

normale Platinsalz, $C_7H_{10}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$, aus, in langen, rothgelben Nadeln, im ganzen Aussehen völlig verschieden von dem vorigen Salz. Es entsteht also in stärker saurer Lösung, enthält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht, beim Liegen an der Luft rasch wieder aufgenommen wird. Dieses normale Salz löst sich sehr leicht in Alkohol und scheidet sich beim Verdunsten dieses Lösungsmittels in schönen, gelbrothen Täfelchen ab. Wird behufs Lösung mit Alkohol erwärmt, so tritt theilweise Umwandlung in die Platinoverbindung ein. In Aether ist es unlöslich.

0,1573 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100°—105° 0,0118 Grm. und hinterliessen 0,0530 Grm. met. Platin.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,81	7,50 %
Pt	33,75	33,69 „.

Dieses normale Salz ist in Wasser leicht löslich, nicht allzuleicht veränderlich, kann auch aus reinem salzsäurefreiem Wasser und unter gelindem Erwärmen umkrystallisirt werden.

Beim Verdunsten dieser wässrigen Lösung im Exsiccator scheidet es sich in orangefarbenen Nadeln von gleicher Zusammensetzung wieder ab.

0,1644 Grm., lufttrocken, verloren bei 110°—115° 0,0124 Grm. und hinterliessen 0,0555 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,81	7,54 %
Pt	33,75	33,75 „

Kocht man dagegen dieses normale Salz in wässriger Lösung, so findet bald die Abscheidung des

Platinosalzes, $C_7H_{10}N_2 . PtCl_4$, statt in lichtgelben, mikroskopischen Nädelchen, welche in Wasser weit schwerer löslich sind als das normale Salz. Mehrstündiges Kochen erzeugt, wie die Platinbestimmung beweist, ein Gemisch dieser Verbindung mit dem Salz $(C_7H_{10}N_2)_2PtCl_4$. Aehnliches wurde beim Pyrazin und beim Methylpyrazin beobachtet, während beim 2, 5-Dimethylpyrazin sowohl das normale Salz $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$, wie das normale Salz $(C_6H_8N_2.HCl)_2PtCl_4$ übergeht in das der letzteren Formel entsprechende Platinosalz $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$.

Die Analyse ergab 40,54% Pt; $C_7H_{10}N_2 . PtCl_4$ verlangt 42,43% Pt, $(C_7H_{10}N_2)_2PtCl_4$ nur 33,50% Pt.

Das Quecksilbersalz, $C_7H_{10}N_2 . 5HgCl_2$, welches zur Isolirung und Reindarstellung der Base mit Vortheil benutzt werden kann, ist in reinem, wie auch in salzsäurehaltigem Wasser sehr wenig löslich. Aus heissem salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt es in glänzenden, prismatischen Nadeln.

1. 0,3380 Grm. gaben 0,0705 Grm. CO_2 und 0,0296 Grm. H_2O.
2. 0,3821 Grm. gaben 0,0770 Grm. CO_2 und 0,0322 Grm. H_2O.
3. 0,3230 Grm. gaben 0,2532 Grm. HgS, entsprech. 0,2183 Grm. Hg.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2.5HgCl_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	5,69	5,68	5,49 %	—
H	0,67	0,97	0,92 „	—
Hg	67,75	—	—	67,55 %.

Auch mit Silbernitrat verbindet sich das Trimethylpyrazin gleich den meisten anderen Pyrazinen; die glänzenden,

compacten Kryställchen sind in Wasser mässig schwer löslich. Eine Verbindung mit Kupfersulfat dagegen konnte nicht beobachtet werden.

Das Pikrat, $C_7H_{10}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$ ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. 0,4 Grm. Base lieferten mit einer kalten, gesättigten Lösung von Pikrinsäure 1,08 Grm. Pikrat; berechnet 1,9 Grm. Aus seiner heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen in grossen, gestreiften und gezahnten Blättern aus, von glänzend gelber Farbe. Seine Löslichkeit in Alkohol entspricht ungefähr jener in Wasser. Die alkoholische Lösung scheidet das Salz in glänzenden prismatischen Nadeln aus, welche bei 138°—139° ohne Zersetzung zu einem rothgelben Oel schmelzen.

0,1212 Grm. lieferten 0,0339 Grm. H_2O und 0,1733 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:	Gefunden:
C	39,31	39,02 %
H	2,75	3,05 „ .

Trimethylpyrazin-Jodmethylat, $C_7H_{10}N_2 . CH_3J$. Gleich den übrigen Pyrazinen verbindet sich auch das Trimethylpyrazin mit nur 1 Mol. Jodmethyl. Die Vereinigung ist keine vollständige; neben überschüssigem Jodmethyl bleibt stets der Geruch nach der freien Base bestehen. Am vortheilhaftesten gewinnt man dieses Jodmethylat, wie überhaupt die Jodalkylate der Pyrazinbasen, wenn man das Gemisch der beiden Componenten sich selbst überlässt. Bald tritt Trübung ein, es beginnt die Ausscheidung von Krystallen, und nach einigen Tagen ist fast das Ganze zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Durch Erhitzen auf 100° wird hinsichtlich der quantitativen Ausbeute kaum ein günstigeres Resultat erzielt, die Qualität des Produktes aber jedenfalls verschlechtert. Weit träger als mit Jodmethyl vollzieht sich die Vereinigung mit Jodäthyl.

Das Jodmethylat krystallisirt aus absolutem Alkohol, dem besten Krystallisationsmittel, in schwach gelben, glänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen im Capillarröhrchen oberhalb 220° anfangen zu sintern und bei 231° stürmisch sich zersetzen unter Zerfall in die flüchtigen Componenten; zurück bleibt nur wenig braunes Harz. In Wasser ist dieses Ammo-

niumjodid ungemein leicht löslich; seine wässrige Lösung hinterlässt es beim Verdunsten in langen, gelblichen Prismen. In Aether dagegen, sowie in Benzol ist es auch beim Kochen so gut wie unlöslich.

0,1700 Grm. verloren bei 105° nichts an Gewicht und lieferten 0,1500 Grm. AgJ, entsprechend 0,0811 Grm. J.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 . CH_3J$:	Gefunden:
J	48,10	47,61 %.

Ein Perjodid scheidet sich auf Zusatz von Jod-jodkaliumlösung in braunrothen Oeltröpfchen ab, welche erst nach längerer Zeit allmählich fest werden, in tief dunkel gefärbte Kryställchen sich umwandelnd.

Auch die Verbindung mit Jodcadmium scheidet sich ölig ab.

Das Trimethylpyrazin-Chlormethylat wurde aus dem Jodmethylat erhalten auf die übliche Weise durch Schütteln mit frisch gefälltem Silberchlorid. Dunstet man seine wässrige Lösung auf dem Wasserbade ein und bringt den farblosen, dickflüssig gewordenen Rückstand über Schwefelsäure, so erstarrt er zu einer äusserst hygroskopischen, strahlig-krystallinischen Masse, welche an der Luft begierig Wasser anzieht und zerfliesst. Es wurde daher in Form von Doppelsalzen zur Analyse gebracht.

Das Goldsalz, $C_7H_{10}N_2 . CH_3Cl . AuCl_3$, das schönste unter diesen Doppelsalzen, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Aus seiner heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen in prächtigen, glänzenden, oft mehrere Centimeter langen, schmalen Blättchen ab, welche wasserfrei sind und bei 145° zu einem rothgelben Oel schmelzen, das rasch unter Gasentwickung Zersetzung erleidet. Alkohol löst das Salz schwer und erst beim Kochen.

0,1694 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100°—105° nur 0,0004 Grm. an Gewicht und hinterliessen 0,0710 Grm. met. Gold.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2 . CH_3Cl . AuCl_3$:	Gefunden:
Au	41,91	41,42 %.

Das Quecksilbersalz, $C_7H_{10}N_2 . CH_3Cl . 6HgCl_2 + 2H_2O$, ist gleichfalls in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Aus seiner heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Ab-

kühlen rasch aus in kleinen, lebhaft glänzenden, compacten Kryställchen von rhomboëdrischem Habitus, welche oberhalb 180° weich werden und bei 185° schmelzen.

0,2092 Grm. lufttrockne Substanz wurden beim Erhitzen auf 105° —110°, schliesslich auf 120°—130° matt und verloren 0,0046 Grm.

0,3694 Grm. lufttrocknes Salz lieferten 0,0720 Grm. CO_2 und 0,0310 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2.CH_3Cl.6HgCl_2+2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	1,96	2,19 %
C	5,34	5,33 „
H	0,72	0,94 „ .

Das Platinsalz scheint sich von dem Chlormethylate $C_7H_{10}N_2 . 2CH_3Cl$ abzuleiten, wenigstens weist das Resultat einer Platinbestimmung auf eine Zusammensetzung

$$C_7H_{10}N_2(CH_3Cl)_2PtCl_4$$ hin.

0,1926 Grm. verloren bei 120° nichts an Gewicht und hinterliessen 0,0668 Grm. Pt.

Berechnet für $C_7H_{10}N_2 . 2(CH_3Cl) . PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	34,77	34,68 %.

In Wasser ist dieses Salz leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in schönen, glänzenden, wohl ausgebildeten Prismen ab, von der Farbe des Kaliumbichromats. Neben den rothen Krystallen dieses Salzes konnte noch ein goldgelbes Salz in feinen Nädelchen beobachtet werden, doch dieses nur in untergeordneter Menge.

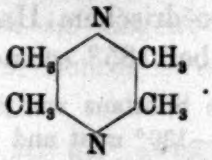
Das Pikrat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Trimethylpyrazin scheint diejenige Base $C_7H_{10}N_2$ zu sein, deren Auftreten in den Fuselölen von Morin[1]) beobachtet wurde. Ihr Siedep. 171°—172°, ihr spec. Gew. = 0,9826 bei 12°, sowie manche andere ihrer Eigenschaften stehen mit unseren Befunden am Trimethylpyrazin so gut im Einklang, dass die Identität der beiden Substanzen jedenfalls höchst wahrscheinlich ist. Auch das Bild, welches R. Wurtz[2]) von der physiologischen Wirkung dieser Fuselbase Morin's entworfen hat, stimmt sehr zu demjenigen, welches sich bei Anwendung von Pyrazinbasen bietet.

---

[1]) Compt. rend. **106**, (1888), 360. [2]) Das. S. 363.

Tetramethylpyrazin, $C_8H_{12}N_2$,



Dieses vollständig methylirte Pyrazin wurde zuerst aus Nitrosomethylaceton erhalten durch Reduction und von Gutknecht[1]) als „Dimethylketin" bezeichnet, kurz darauf auch durch Treadwell[2]) untersucht. Von ihnen wird bereits die „eminente Krystallisationstendenz" hervorgehoben, werden die wesentlichsten Eigenschaften der Base festgestellt, so ihr Schmelzp. 87°—88°, ihr Siedep. 189°, welche also nahe in Uebereinstimmung stehen mit den entsprechenden Constanten des analog gebauten symmetrischen Tetramethylbenzols. Später konnte seine Bildung noch beobachtet werden beim Erhitzen von β-Brom-, resp. Hydroxylävulinsäure mit Ammoniak[3]), sowie bei der Reduction von Isonitrosolävulinsäure mit Zinnchlorür.[4])

Den bereits ermittelten Eigenschaften der freien Base haben wir wenig neues hinzuzufügen. Die Krystallisationstendenz, wodurch diese Pyrazinbase sich besonders auszeichnet, tritt am auffallendsten in die Erscheinung bei ihrer Destillation mit Wasserdampf. Noch ehe die eigentliche Destillation beginnt, überzieht sich die Kühlerwandung mit langen, feinen, farblosen Nadeln des Hydrates und bei grösseren Quantitäten tritt leicht eine Verstopfung der Kühlröhre ein. Im Exsiccator wandelt sich dieses Hydrat allmählich um in harte, glasglänzende Krystalle der wasserfreien Base. Letztere krystallisirt besonders schön aus dem Gemisch mit dem flüssigen Trimethylpyrazin, wie solches beim Erhitzen von Dimethylpyrazinbrommethylat erhalten wird. Es scheiden sich grosse, diamantglänzende Krystalle aus, welche bei der krystallographischen Untersuchung durch Hrn. Dr. A. Fock-Berlin sich als reguläre Oktaëder erwiesen; der völligen Symmetrie des Moleküls entspricht demnach auch die Krystallform. In wasserfreiem Zustand erhält man übrigens die Base am leichtesten und ohne jegliche Verluste, wenn man ihre Lösung in Aether mittelst Stangenkali entwässert, das Lösungsmittel verdunstet und den

[1]) Ber. 12, 2291 u. 13, 1116.
[2]) Das. 14, 1469.
[3]) Wolff, Ber. 20, 428.
[4]) K. Thal, das. 25, 1718.

Rückstand destillirt. Den Schmelzpunkt der wasserfreien Base fanden wir in Uebereinstimmung mit Wolff bei 86°, ihren Siedepunkt bei 189,5° (760 Mm. B; Quecksilbersäule ganz im Dampf).

0,1451 Grm. der oktaëdrischen Krystalle lieferten 0,3758 Grm. CO_2 und 0,1200 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2$:	Gefunden:
C	70,58	70,64 %
H	8,82	9,16 „.

Von den Salzen des Tetramethylpyrazins wurde das Platinsalz bereits von Gutknecht untersucht.

Charakteristischer noch als dieses erscheint das Goldsalz. Versetzt man eine Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Goldchlorid in der Kälte, so fällt sofort das

normale Goldsalz, $C_8H_{12}N_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$, in feinen Nädelchen aus. Beim Erhitzen geht dasselbe leicht und ohne jegliche Zersetzung in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen in ausgezeichneten, lebhaft glänzenden, sehr spröden, goldfarbenen, prismatischen Nadeln wieder ab, welche oft eine Länge von mehreren Centimetern erreichen. 0,4 Grm. wasserfreie Base lieferten 1,03 Grm. dieses Goldsalzes; berechnet 1,45 Grm. Das Salz löst sich demnach leicht in heissem, schwer dagegen in kaltem, salzsäurehaltigem Wasser; leichter als in Wasser löst es sich in Alkohol. Entwässert schmilzt das normale Goldsalz unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung bei 173°.

0,1811 Grm. verloren bei 4—5stündigem Trocknen bei 100°—105° 0,0065 Grm. entsprechend 3,58% und hinterliessen bei directem Glühen 0,0728 Grm. Gold.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2.HCl.AuCl_3+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,64	3,58 %
Au	39,91	40,18 „.

Bei Gegenwart von Salzsäure auch in der Hitze beständig, erleidet dieses normale Salz sofort oder nach ganz kurzer Zeit Dissociation beim Uebergiessen mit reinem Wasser. Die schönen, glänzenden Nadeln zerfallen und wandeln sich nach und nach schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen um in ein weit schwerer lösliches, lichtgelb gefärbtes, krystallinisches Produkt. Diese Umwandlung vollzieht sich unter Verlust von Salzsäure; der lichtgelbe Körper ist

das modificirte Goldsalz, $C_8H_{12}N_2.AuCl_3$, welches auch direct erhalten werden kann aus der wässrigen Lösung

der Base und Goldchlorid. Die feinen, lichtgelben Nädelchen schmelzen bei 158° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche sich nach wenigen Augenblicken unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt. Auch dieses Salz ist gleich dem normalen in Alkohol ohne Zersetzung und weit leichter löslich als in Wasser; es krystallisirt wasserfrei.

0,1559 Grm. verloren bei 105° nichts an Gewicht und hinterliessen beim directen Glühen 0,0700 Grm. Gold.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . AuCl_3$:	Gefunden:
Au	44,81	44,90 %.

Das Pikrat, $C_8H_{12}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$ enthält gleich dem Trimethylpyrazinpikrat 2 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. der Base. Es löst sich schwer in kaltem, leicht dagegen in heissem Wasser; aus seiner heissen, wässrigen Lösung scheidet es sich in langen, lebhaft glänzenden, prismatischen Nadeln aus. 0,4 Grm. Base lieferten 1,3 Grm. Pikrat; berechnet 1,7 Grm. Seine Löslichkeit in Alkohol ist der in Wasser ähnlich. Schmelzp. 191°—192°.

1. 0,1104 Grm. lieferten 0,0346 Grm. H_2O und 0,1619 Grm. CO_2.
2. 0,1171 Grm. (umkrystallisirt) lieferten 0,0354 Grm. H_2O und 0,1725 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . 2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$:	Gefunden: 1.	2.
C	40,40	40,03	40,17 %
H	3,03	3,44	3,33 „.

Das Quecksilbersalz ist gleich allen Pyrazinquecksilbersalzen in reinem, wie in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich und daher sehr geeignet zur Isolirung und Reinigung der Base. Aus seiner heissen, salzsäurehaltigen, wässrigen Lösung krystallisirt es in derben, spröden, glänzenden, prismatischen Nadeln, welche, gleich anderen Pyrazinquecksilbersalzen, keinen glatten Schmelzpunkt zeigen; sie zersetzen sich und schmelzen zwischen 155°—165°. Nach dem Ergebniss zweier Elementaranalysen hat das Salz die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2 . 6HgCl_2$.

1. 0,4060 Grm. lieferten 0,0370 Grm. H_2O und 0,0755 Grm. CO_2.
2. 0,3183 Grm. lieferten 0,0315 Grm. H_2O und 0,0611 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2 . 6HgCl_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	5,45	5,08	5,24 %
H	0,68	1,01	1,09 „.

Die Produkte der Hydrirung, das Trimethylpiperazin und das Tetramethylpiperazin, sollen zum Gegenstand einer späteren Mittheilung gemacht werden.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XII. Abhandlung.

38. Ueber die Einwirkung von Säurehydraziden auf Säureazide;

von

Th. Curtius und T. S. Hofman.[1])

Lässt man Alkalien oder alkaliähnlich wirkende Substanzen auf Säureazide einwirken, so verhalten sich die letzteren bekanntlich[2]) wie Säureester des Stickstoffwasserstoffs, z. B.

$$\underset{\text{Hippurazid}}{C_6H_5CONHCH_2CON_3} + 2\,\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2}$$

$$= \underset{\text{Hippuranilid}}{C_6H_5CONHCH_2CONHC_6H_5} + \underset{\text{stickstoffwasserstoffsaures Anilin.}}{N_3H\,.\,C_6H_5NH_2}.$$

Bei der Einwirkung von Säurehydraziden auf Säureazide würde man dem entsprechend Abspaltung von Stickstoffwasserstoff erwarten dürfen unter Bildung von symm. Diacidylhydrazinen. Z. B. (XXXIX und XXXVIII):

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + \underset{\text{Acethydrazid}}{CH_3CONHNH_2} = \underset{\text{Benzoylacetylhydrazin.}}{C_6H_5CO\,.\,NHNH\,.\,COCH_3} + N_3H.$$

In der That verläuft die Reaction in diesem Sinne[3]); nur wirken unter bestimmten Umständen, namentlich beim Kochen in Acetonlösung[4]), die Hydrazide unter Stickstoffabspaltung in derselben Weise auf die Säureazide ein, wie solches z. B. bei der Einwirkung von Wasser, Alkohol oder Brom[5]) auf Säureazide der Fall ist.

---

[1]) Vergl. T. S. Hofman, „Ueber die Einwirkung von Acidylhydraziden auf Säureazide in Acetonlösung und das Phenylcarbaminsäurehydrazid.“ Inaug.-Dissert., Kiel 1895. Druck von P. Peters.

[2]) Ber. 24, 3343. [3]) Das. 27, 778.

[4]) Dies. Journ. [2] 50, 293.

[5]) Ber. 24, 3343.

Durch die letzteren Mittel tritt bekanntlich[1]) eine Umlagerung des Produktes ein, indem das unter Abspaltung von Stickstoff in dem Säureazid zurückbleibende Stickstoffatom an den Kern wandert und somit mit der Carbonylgruppe seinen Platz vertauscht. Es entstehen also Derivate der Carbaminsäure.

Da Säurehydrazide in Acetonlösung ebenfalls sich unter Stickstoff-, nicht unter Stickstoffwasserstoffabspaltung mit Säureaziden vereinigen, lag die Vermuthung nahe, dass auch hierbei die Produkte durch weitere Umlagerung entstanden seien.

Der eine von uns vermuthete früher[2]), dass bei dieser letzteren Reaction die normale Kette von drei Ammoniakresten sich bilde, dass also Derivate des sogenannten, noch unbekannten Prozans $NH_2.NH.NH_2$ in diesen Körpern vorlägen; dass also z. B. aus Benzazid und Benzhydrazid das symm. Dibenzoylprozan entstünde, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CON_3} + \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CO.NHNH_2} = N_2 + \underset{\text{Dibenzoylprozan.}}{C_6H_5CO.NHNHNH.COC_6H_5}.$$

Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass die Azide durch die oben angeführten Eingriffe jedesmal Umsetzung erlitten, erschien es wahrscheinlich, dass auch diese sobenannten „Prozanderivate" als Derivate der Carbaminsäure aufzufassen seien, dass demnach z. B. die Reaction zwischen Benzazid und Benzhydrazid im Sinne folgender Gleichung verlaufe:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CO.N_3} + \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CONHNH_2} = N_2 + \underset{\text{Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin.}}{C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_5}.$$

Es entsteht also nicht das Dibenzoylprozan, $C_6H_5CO.NHNHNH.COC_6H_5$, sondern das Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin $C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_5$. d. h. Phenylcarbaminsäure $C_6H_5NHCOOH$, in welcher das Hydroxyl durch den Rest des Benzhydrazids $(NHNHCOC_6H_5)'$ substituirt erscheint.

Wie in dem Folgenden gezeigt wird, verlaufen die Reactionen in der That in letzterem Sinne: Durch Einwirkung von Säurehydraziden auf Säureazide entstehen Carbaminsäurederivate, und zwar speciell Derivate des Semicarbazids, $NH_2CONHNH_2$.

Es wurde untersucht 1. die Einwirkung von Benzhydrazid auf Benzazid, 2. von m-Nitrobenzhydrazid auf Benzazid, 3. von Benzhydrazid auf m-Nitrobenzazid, 4. von Acethydrazid auf Benzazid.

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 289 ff. [2]) Das. S. 293.

Die Produkte entstehen im Sinne folgender Gleichungen (XL):

1. $C_6H_5CO.N_3 + C_6H_5CO.NHNH_2 = N_2 + C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_5$.
Benzazid Benzhydrazid Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin (Phenylbenzoylsemicarbazid).

2. $C_6H_5CO.N_3 + C_6H_4(NO_2)CONHNH_2$
Benzazid m-Nitrobenzhydrazid
$= N_2 + C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_4(NO_2)$.
Phenylcarbaminsäure-m-Nitrobenzoylhydrazin.

3. $C_6H_4(NO_2)CO.N_3 + C_6H_5CONHNH_2$
m-Nitrobenzazid Benzhydrazid
$= N_2 + C_6H_4(NO_2)NHCO.NHNH.COC_6H_5$.
m-Nitrophenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin.

4. $C_6H_5CO.N_3 + CH_3CO.NHNH_2 = N_2 + C_6H_5NH.CO.NHNH.COCH_3$.
Benzazid Acethydrazid Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin.

Die Constitution dieser Körper konnte durch ihre Hydrolyse durch Säuren leicht klar gelegt werden:

Bei energischer Einwirkung zerfallen sie in Anilinsalz, Kohlensäure, Hydrazinsalz und die Säure des zugehörigen Säureradicals. Dieser Zerfall vollzieht sich im Sinne folgender Gleichungen:

1. $C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_5 + 2H_2O$
Phenylbenzoylsemicarbazid
$= C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_5COOH$.

2. $C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_4(NO_2) + 2H_2O$
Phenyl-m-Nitrobenzoylsemicarbazid
$= C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_4(NO_2)COOH$.

3. $C_6H_4(NO_2)NHCONHNHCOC_6H_5 + 2H_2O$
m-Nitrophenylbenzoylsemicarbazid
$= C_6H_4(NO_2)NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_5COOH$.

4. $C_6H_5NHCO.NHNH.COCH_3 + 2H_2O$
Phenylacetylsemicarbazid
$= C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + CH_3COOH$.

Lässt man dagegen die Einwirkung von Säuren sich gelinder vollziehen, so wird aus diesen Phenylcarbaminsäurederivaten zunächst nur die Säuregruppe abgespalten. Es entstehen die Salze des Phenylcarbaminsäurehydrazids, $C_6H_5NHCONHNH_2$, z. B:

1. $C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_5 + H_2O$
Phenylbenzoylsemicarbazid
$= C_6H_5NHCONHNH_2 + C_6H_5COOH.$
Phenylsemicarbazid.

2. $C_6H_5NHCO.NHNH.COCH_3 + H_2O$
Phenylacetylsemicarbazid
$= C_6H_5NHCONHNH_2 + CH_3COOH.$
Phenylsemicarbazid.

Diese letztere Abspaltung des Säureradicals gelingt nur unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln; der Einfluss der Mineralsäure geht leicht weiter; es zerfällt dann das Phenylcarbaminsäurehydrazid in Anilinsalz, Kohlensäure und Hydrazinsalz, z. B.:

1. $C_6H_5NHCO.NHNH.COCH_3 + H_2O$
Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin
$= C_6H_5NHCONHNH_2 + CH_3COOH.$
Phenylsemicarbazid.

2. $C_6H_5NHCONHNH_2 + H_2O = C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4.$
Phenylsemicarbazid.

Unter Umständen kann aber auch durch Mineralsäure, z. B. in dem ursprünglichen Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin, eine Abspaltung des Hydrazinrestes mit dem Säureradical bewirkt werden.

$C_6H_5NHCO.NHNH.COCH_3 + H_2O$
Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin
$= C_6H_5NHCOOH + NH_2NHCOCH_3.$
Phenylcarbaminsäure Acethydrazid.

Es wird also Acethydrazid abgespalten. Die jedenfalls andererseits zunächst entstehende Carbaminsäure wurde in Gestalt von Kohlensäure und Anilin aufgefunden.

Dem bei diesen Reactionen aufgefundenen Phenylcarbaminsäurehydrazid, $C_6H_5NHCONHNH_2$, isomer mit dem von E. Fischer dargestellten Phenylsemicarbazid, $C_6H_5NHNHCONH_2$, in welchem Phenyl den Hydrazinrest substituirt[1]), wurde besondere Aufmerksamkeit zugewendet. Leider ist die Methode zu seiner Darstellung aus den angeführten Produkten so schwierig durchzuführen, dass nur ein kleiner Theil der mit diesem Körper anzustellenden Reactionen bisher ausgeführt werden konnte. Die Basis wurde aus der durch Schwefelsäure zersetzten Lösung des Phenylcarbaminsäureacetylhydrazins mit Benzaldehyd aus-

[1]) Ann. Chem. 190, 109.

gezogen. Man erhält die Verbindung $C_6H_5NHCONHN{:}CHC_6H_5$, das Benzal-Phenylcarbaminsäurehydrazin, aus welchem mit conc. Salzsäure das salzsaure Phenylcarbaminsäurehydrazid, $C_6H_5NHCONHNH_2.2HCl$, abgeschieden werden konnte. Die freie Basis wird aus diesem sehr beständigen Salze durch Alkalien abgeschieden. Phenylcarbaminsäurehydrazid, $C_6H_5NHCONHNH_2$, ist eine gut krystallisirte, farblose Base von allen Eigenschaften eines primären Säurehydrazids. Sie besitzt stark reducirende Eigenschaften, vereinigt sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung, zu schwer löslichen, krystallinischen Produkten und giebt mit salpetriger Säure sofort das Phenylcarbaminsäureazid $C_6H_5NHCO.N_3$.

Phenylcarbaminsäureazid ist ein in Wasser unlösliches, flüchtiges, krystallinisches Säureazid von nur schwach explosiven Eigenschaften. Leider konnte aus Mangel an Material die eventuell sehr interessante Umlagerung dieses Säureazids durch Brom, Wasser oder Alkohol zunächst noch nicht eingehend untersucht werden. Durch Einwirkung von Alkohol z. B. konnte möglicher Weise dieses Azid nach Analogie des Zerfalles der gewöhnlichen Säureazide[1]) $R.CON_3$, unter Umlagerung in Stickstoff und den Ester der Phenylhydrazincarbonsäure, $C_6H_5NHNHCOOH$, im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Phenylcarbaminsäureazid}}{C_6H_5NHCO.N_3} + C_2H_5OH = N_2 + \underset{\text{Phenylhydrazincarbonester}}{C_6H_5NHNHCOOC_2H_5}$$

zerfallen.

Ob dieses wirklich der Fall ist, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Jedenfalls entwickelte auch dieses Azid beim Kochen mit Wasser leicht Kohlensäure. Aus der Lösung schied sich ein in Wasser schwer löslicher, hoch schmelzender Körper ab, welcher vielleicht das erwartete Carbamidderivat oder Carbohydrazidderivat $\begin{matrix} C_6H_5NHNH \\ C_6H_5NHNH \end{matrix}\!\!>\!CO$ ist, das im Sinne folgender Gleichung sich bilden musste:

$$2C_6H_5NHCO.N_3 + H_2O = CO_2 + 2N_2 + \underset{\text{Dianilidocarbamid (sym. Diphenylcarbohydrazid).}}{CO(NHNHC_6H_5)_2}$$

Phenylcarbaminsäureazid

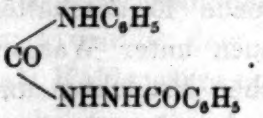
[1]) Ber. 24, 3343.

Dass eine derartige Reaction für die Chemie des Stickstoffs von der grössten Wichtigkeit wäre, liegt auf der Hand.

Die Untersuchungen über das Phenylcarbaminsäurehydrazid und -azid werden daher im hiesigen Institute fortgesetzt.

Experimenteller Theil.

Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin (Phenylbenzoylsemicarbazid),



Molekulare Mengen Benzazid und Benzhydrazid werden in Acetonlösung während etwa 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Um das Benzazid wasserfrei zu erhalten, wurde seine Lösung in Aceton mit Chlorcalcium getrocknet. Benzazid krystallisirt, nebenbei bemerkt, aus Aceton bei längerem Stehen in dicken, langen, farblosen Nadeln, welche im polarisirten Lichte stets schiefe Auslöschung zeigen und daher wahrscheinlich dem triklinen System angehören. Wenn die Reaction beendet ist, wird das Aceton bis auf ein geringes Volumen auf dem Wasserbade abdestillirt. Das abgeschiedene Produkt wird am besten aus Alkohol oder aus Eisessig zweimal umkrystallisirt.

Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin bildet farblose, glänzende Krystalle, welche fast unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser sind. Aus den alkoholischen Lösungen scheidet es sich auf Zusatz von Wasser ab. Es löst sich wenig in Benzol, ziemlich schwer in Aceton, nicht leicht in Chloroform, sehr leicht in heissem, leicht in kaltem Eisessig und schmilzt bei 212°.

0,2050 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4948 Grm. CO_2 und 0,0951 Grm. H_2O; entsprechend 0,1349 Grm. C und 0,01058 Grm. H.

0,2071 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,6 Ccm. N; bei 765,5 Mm. und 23°, entsprechend 0,03351 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_2$:		Gefunden:
C_{14}	168	65,88 C	65,80 % C
H_{13}	13	5,09 H	5,15 „ H
N_3	42	16,47 N	16,58 „ N
O_2	32	12,56 O	12,47 „ O
M	255	100,00	100,00 %

Spaltung des Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazins durch Säuren.

Versuch I. 1,686 Grm. Substanz wurden während 4 Stunden mit conc. Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen entweicht Kohlensäure in Strömen. Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser auf etwa 2 Lit. verdünnt. Diese Flüssigkeit wurde in einem Kolben mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, nach 8 Tagen das Condensationsprodukt abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. An der gelben Farbe und dem Schmelzp. 93° wurde die erhaltene Substanz als Benzalazin erkannt. Erhalten 1,15 Grm. Benzalazin.

Das Filtrat wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen das Anilin übergetrieben, bis das Destillat mit Chlorkalk keine violette Farbe mehr zeigte. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Kali getrocknet, das zurückgebliebene lichtgelbe Oel gewogen und durch den Geruch, das Verhalten gegen Säuren und an den charakteristischen Reactionen als Anilin erkannt. Erhalten 0,54 Grm. Anilin. Die Flüssigkeit, aus welcher Anilin entfernt war, wurde bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Ansäuern schied sich Benzoësäure als weisser Niederschlag ab, welcher im Exsiccator getrocknet und gewogen wurde. Schmelzp. 120°. Erhalten 0,61 Grm. Benzoësäure.

Berechnet für die Gleichung:

$$C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_5 + 2H_2O$$
Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin

$$= C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_5COOH.$$
Anilin Benzoësäure.

		Gefunden:
Benzalazin	= 1,37 Grm.	1,15 Grm.
Anilin	= 0,61 „	0,54 „
Benzoësäure	= 0,80 „	0,61 „.

Versuch II. Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin wurde mit verdünnter Schwefelsäure etwa 6 Stunden lang gekocht. Kohlensäure entweicht. Die im Kolben befindliche Flüssigkeit wurde filtrirt. Das auf dem Filter Zurückbleibende bestand aus noch unangegriffener Substanz, wie der Schmelzpunkt

zeigte. Hydrazin, Anilin und Benzoësäure wurden, wie bei Versuch I beschrieben, qualitativ nachgewiesen. Es ergiebt sich aus diesem Versuch, dass auch durch verdünnte Schwefelsäure bei anhaltendem Kochen das Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin völlig in seine Componenten zerfällt.

Versuch III. Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin wurde etwa 6 Stunden lang mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1:500) gekocht. Etwas Kohlensäure konnte nachgewiesen werden. Beim Filtriren blieb unveränderte Substanz, wie der Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, zurück. Nach dem Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol zeigte der bei 105° getrocknete Körper den Schmelzp. 212°.

0,1062 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2569 Grm. CO_2 und 0,0505 Grm. H_2O; entsprechend 0,07007 Grm. C und 0,0055 Grm. H.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
C_{14}	168	65,88	66,07 % C
H_{12}	13	5,09	5,17 „ H.

Das Filtrat wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Das Produkt abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol im Exsiccator im Vacuum getrocknet. Dasselbe repräsentirt das schon bekannte Benzalbenzoylhydrazin, $C_6H_5CONHN:CHC_6H_5$[1]), welches in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 202° krystallisirt.

0,1423 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,7 Ccm. N bei 772,3 Mm. und 12°; entsprechend 1,89392 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
N	14	12,50 N	13,31 % N.

Das eigentlich erwartete Benzalphenylcarbaminsäurehydrazin, $C_6H_5NHCONHN:CHC_6H_5$, hat, wie weiter unten gezeigt wird, den Schmelzp. 174° und enthält 17,57% N.

Die mit Benzaldehyd ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure eingedampft. Es blieb ein weisses Salz zurück, welches in Wasser gelöst und alkalisch gemacht, beim Destilliren Anilin übergehen liess, welches am Geruch, Aussehen, Verhalten gegen Säuren und an den speciellen Reactionen erkannt wurde. Hieraus geht hervor, dass beim Kochen mit

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 301.

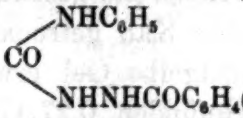
sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 500) die Verbindung in Benzhydrazid, Anilin und Kohlensäure, nach der Gleichung:

$$C_6H_5NHCO.NHNH.COC_6H_5 + H_2O = C_6H_5NH_2 + CO_2 + H_2N.NHCOC_6H_5$$

Phenylbenzoylsemicarbazid — Anilin — Benzhydrazid.

zerlegt wird.

Phenylcarbaminsäure-m-Nitrobenzoylhydrazin (Phenyl-m-Nitrobenzoylsemicarbazid),



Molekulare Mengen Benzazid und m-Nitrobenzhydrazid[1]) werden in Acetonlösung gekocht und bei der Operation genau so verfahren, wie bei der Darstellung von Phenylcarbaminsäure-benzoylhydrazin angegeben ist.

Phenylcarbaminsäure-m-Nitrobenzoylhydrazin bildet gelbliche Krystallblättchen, welche fast unlöslich sind in Aether oder Benzol, ziemlich leicht in heissem absolutem Alkohol, etwas weniger leicht in kaltem. Aus der alkoholischen Lösung fällt die Substanz auf Zusatz von Wasser, worin sie unlöslich ist, aus. Heisses Wasser nimmt wenig auf. Der Körper ist ferner ziemlich schwer löslich in Aceton oder Chloroform, sehr leicht in heissem, leicht in kaltem Eisessig. Er schmilzt bei 204°.

0,3344 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6875 Grm. CO_2 und 0,1267 Grm. H_2O; entsprechend 0,1875 Grm. C und 0,1407 Grm. H.

0,1500 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 761,3 Mm. und 21° 24,1 Ccm. N; entsprechend 0,027495 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_4$:		Gefunden:
C_{14}	168	56,00 C	56,07 % C
H_{12}	12	4,00 H	4,21 „ H
N_4	56	18,66 N	18,33 „ N
O_4	64	21,34 O	21,39 „ O
M	300	100,00	100,00 %.

Spaltung des Phenylcarbaminsäure-m-Nitrobenzoylhydrazins durch Säuren.

Versuch: 1,016 Grm. wurden mit conc. Salzsäure im Rohr auf 120° während 4 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen entweicht Kohlensäure in Strömen. Der Inhalt des Rohres wurde

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 165.

mit Wasser auf etwa 2 Lit. verdünnt und dann in einem Kolben mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Es entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher Benzalazin ist. Letzteres wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 0,5 Grm. Benzalazin vom Schmelzpunkt 93°. Das Filtrat vom Benzalazin wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen Anilin übergetrieben. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung 12 Stunden lang über Kali getrocknet und abdestillirt. Das zurückgebliebene, lichtgelbe Oel erwies sich nach allen Reactionen als Anilin. Gefunden 0,27 Grm. Anilin, welche mit Schwefelsäure behandelt, 0,39 Grm. Anilinsulfat ergaben. Die alkalische Flüssigkeit, aus der das Anilin entfernt war, wurde bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Ansäuern schied sich m-Nitrobenzoësäure als weisser Niederschlag ab, welcher bei 95°—100° getrocknet und gewogen wurde. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden weisse Blätter vom Schmelzp. 141° erhalten. Erhalten 0,5 Grm. m-Nitrobenzoësäure.

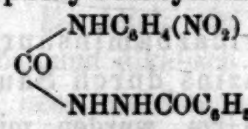
Nach der Gleichung:

$$C_6H_5NHCO\,.\,NHNHCOC_6H_4(NO_2) + H_2O$$
Phenylcarbaminsäure-m-Nitrobenzoylhydrazin

$$= C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_4(NO_2)COOH$$
Anilin — m-Nitrobenzoësäure

	Berechnet:	Gefunden:
Benzalazin	0,7 Grm.	0,5 Grm.
Anilin	0,31 „	0,27 „
Anilinsulfat	0,41 „	0,39 „
m-Nitrobenzoësäure	0,56 „	0,50 „ .

m-Nitrophenylcarbaminsäurehydrazin (m-Nitrophenylbenzoylsemicarbazid),



Molekulare Mengen m-Nitrobenzazid[1]) und Benzhydrazid werden in Acetonlösung gekocht und im Weiteren wie bei der

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 228.

Darstellung von Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin verfahren. Es entsteht ein etwas gelblich gefärbtes Krystallpulver, welches dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der vorige Körper zeigt; nur ist es in Alkohol schwerer löslich. Es schmilzt bei 226°.

0,2258 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4619 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O; entsprechend 0,1297 Grm. C und 0,00928 Grm. H.

0,1971 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 762,5 Mm. und 20° 31,6 Ccm. N; entsprechend 0,036298 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_4$:		Gefunden:
C_{14}	168	56,00 C	55,79 % C
H_{12}	12	4,00 H	4,11 „ H
N_4	56	18,66 N	18,42 „ N
O_4	64	21,34 O	21,68 „ O
M	300	100,00	100,00 %.

Spaltung des m-Nitrophenylcarbaminsäurebenzoylhydrazins durch Säuren.

Versuch: 0,8629 Grm. werden, wie oben angegeben, mit conc. Salzsäure behandelt. Kohlensäure entweicht in Strömen.

Berechnet für die Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)NHCO.NHNH.COC_6H_5 + 2H_2O$$
m-Nitrophenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin

$$= C_6H_4(NO_2)NH_2 + CO_2 + N_2H_4 + C_6H_5COOH$$
m-Nitranilin — Benzoësäure

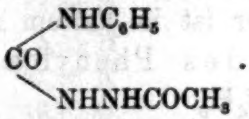
		Gefunden:
Benzalazin	0,598 Grm.	0,43 Grm.
m-Nitranilin	0,397 „	0,30 „
Benzoësäure	0,35 „	0,28 „.

Das m-Nitranilin wurde aus Wasser umkrystallisirt und bildete lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 110°.

0,1200 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 761 Mm. und 22° 21,2 Ccm. N; entsprechend 0,02408 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_6N_2O_2$:		Gefunden:
N	14	20,30 N	20,04 % N.

Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin,



Zur Darstellung dieses Körpers mussten grössere Mengen Acethydrazid[1]) dargestellt werden.

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 185.

Zu 75 Grm. Hydrazinhydrat, welche sich in einem Kolben auf dem Wasserbade am Rückflusskühler befinden, werden 110 Grm. Essigsäureäthylester langsam zugetröpfelt. Die Mischung wird während zwei Tagen am Rückflusskühler erhitzt und dann in einer Kältemischung stark abgekühlt. Hierbei erstarrt die Lösung zu radial gruppirten, farblosen Krystallbüscheln. Der Brei wird zwei Mal mit Aether geschüttelt, die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand auf dem Wasserbade auf ungefähr 60° erhitzt, wobei Auflösung eintritt und der Aether verdunstet. Die heisse Flüssigkeit wird wiederum in einer Kältemischung abgekühlt, ein Kryställchen Acethydrazid hineingeworfen und die ganze Masse im Vacuum erstarren gelassen und getrocknet.

Zu den schon bekannten Eigenschaften des Acethydrazids können wir noch folgende hinzufügen:

Acethydrazid ist in Aether schwer löslich, vorausgesetzt, dass der Aether wasserfrei ist. Es wird am besten durch Lösen in heissem Chloroform und Zusetzen eines halben Volumens Aether umkrystallisirt. Die Flüssigkeit erstarrt sehr bald zu einem Krystallbrei von feinen, durchscheinenden, farblosen Nadeln. Diese werden abgesaugt, mit Aether ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Acethydrazid schmilzt bei 67°[1]), Spuren von Wasser drücken den Schmelzpunkt stark herunter. Acethydrazid wird in alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas schon in der Kälte zersetzt.

0,2580 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 768 Mm. und 13° 81,5 Ccm. N; entsprechend 0,0973517 Grm. N.

Berechnet für $C_2H_6N_2O$:			Gefunden:
N	14	37,84 N	37,75 % N.

Acetonylacetylhydrazin, $CH_3CONH.N:C(CH_3)_2$ krystallisirt aus einer Lösung von Acethydrazid in Aceton in prächtigen weissen Nadeln, welche bei 133° schmelzen und schon beim Erwärmen mit Wasser wieder in die Componenten zerfallen. Der Körper ist in kaltem Aceton schwer löslich.

Darstellung des Phenylcarbaminsäureacetylhydrazins, $CO\begin{<}{NHC_6H_5}{NHNHCOCH_3}$. 125 Grm. Benzazid werden

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 51, 185.

in Aceton gelöst, wobei starke Abkühlung eintritt, und über Chlorcalcium getrocknet. Zu dieser Flüssigkeit fügt man 100 Grm. Acetonylacetylhydrazin in viel reinem Aceton gelöst. Diese Mischung wird 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nachdem das Aceton abgedampft, bleibt im Kolben ein zäher, gelber Syrup zurück, welcher beim Erkalten vollständig krystallinisch erstarrt.

Dieser Brei wird unmittelbar mit Wasser ausgekocht, wobei fast alles in Lösung geht. Aus der heiss filtrirten, gesättigten Flüssigkeit krystallisirt der Körper beim Erkalten. Auf dem Filter bleibt hauptsächlich Diphenylharnstoff zurück, entstanden aus unangegriffenem Benzazid durch die Einwirkung des heissen Wassers.[1]) Der Diphenylharnstoff wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmelzp. 235°. Das Filtrat wird eingedampft und hieraus noch gewonnenes Material wie die Hauptmasse gereinigt: 10 Theile Substanz werden aus 4 Theilen reinem, absolutem Alkohol umkrystallisirt und so in weissen Blättchen erhalten, welche unter der Loupe Perlmutterglanz zeigen.

Aus wässrigem Alkohol oder aus Wasser krystallisirt Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin in prachtvoll perlmutterglänzenden, weissen Blättern oder Nadeln, welche bei 171,5° schmelzen. Es ist schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Benzol, weniger in kaltem, sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in heissem Chloroform, weniger in kaltem, spielend leicht löslich in Eisessig, ebenso in kochendem Wasser. Von kaltem Wasser wird weniger aufgenommen.

0,2375 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4884 Grm. CO_2 und 0,1184 Grm. H_2O; entsprechend 0,1332 Grm. C und 0,01321 Grm. H.

0,2560 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 767 Mm. und 11,5° 46,3 Ccm. N; entsprechend 0,05570816 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_2$:			Gefunden:
C_9	108	55,96 C	56,08 % C
H_{11}	11	5,69 H	5,57 „ H
N_3	42	21,65 N	21,78 „ N
O_2	32	16,70 O	16,57 „ O
M	193	100,00	100,00 %.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 211.

Spaltung des Phenylcarbaminsäureacetylhydrazins durch Säuren.

Versuch I. Die Substanz wurde mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 500) 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Aus der erkalteten Lösung wurde durch Ausschütteln mit Benzaldehyd ein gelbliches Condensationsprodukt erhalten, welches nach dem Trocknen bei 136° schmolz und eine Mischung von Benzalphenylcarbaminsäurehydrazin mit wenig Benzalazin bildete. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen mit Aether zeigte die Substanz den Schmelzpunkt von 174° des Benzalphenylcarbaminsäurehydrazids. Man erhält wegen weitergehender Zersetzung in Anilin, Kohlensäure und Hydrazin nur geringe Ausbeute.

Versuch II. Phenylcarbaminsäureacetylhydrazin wird in 15 Theilen conc. reiner Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit sofort in 10 Theile Wasser gegossen. Man fügt die berechnete Menge Benzaldehyd zu und erhitzt die durchgeschüttelte Flüssigkeit im Wasserbade während 5—10 Minuten auf 95°. Die Benzaldehydverbindung scheidet sich beim Erkalten in weissen, wolligen Nädelchen flockenartig aus. Diese werden abgesaugt, mit wenig Alkohol und Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigen den Schmelzpunkt punkt 174°. Die Ausbeute beträgt nach mehreren Versuchen ungefähr ein Drittel der berechneten Menge.

Phenylcarbaminsäurehydrazid, $CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHNH_2\end{matrix}$. 40 Grm., wie oben beschrieben dargestelltes Benzalphenylcarbaminsäurehydrazin werden mit 500 Grm. conc. reiner Salzsäure am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit roth wird; Benzaldehyd scheidet sich als grüne, ölige Schicht auf der Lösung ab. Die heisse Flüssigkeit wird, nach der Methode von Thiele[1]) mit erwärmtem Benzol 4 Mal ausgeschüttelt, um den Benzaldehyd völlig zu entfernen. In der Flüssigkeit, welche nunmehr salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid gelöst enthält, bleiben geringe Mengen einer grünen, in der Kälte erstarrenden Masse zurück, welche von Benzol nicht aufge-

[1]) Ann. d. Chem. 283, 18.

nommen werden. Die salzsaure Flüssigkeit kann leicht von denselben durch Decantiren getrennt werden. Die benzolischen Auszüge werden mit Wasser geschüttelt, um mechanisch beigemengtes salzsaures Salz wieder zu gewinnen.

Die salzsauren Filtrate werden zusammen bis auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade eingeengt, worauf die Flüssigkeit krystallinisch erstarrt. Das salzsaure Salz wird durch Lösen in Wasser, Filtriren und Eindampfen auf dem Wasserbade unter Zufügen von etwas conc. Salzsäure gereinigt. Das abgesaugte Produkt wird im Exsiccator über Kalk im Vacuum von überschüssiger Salzsäure und Wasser befreit. Schmelzp. 213°. Aus der abgeschiedenen grünen Schmiere kann durch Kochen mit Salzsäure noch etwas salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid gewonnen werden. Aus 40 Grm. Benzaldehydverbindung wurden 10 Grm. salzsaures Salz erhalten.

Das salzsaure Salz wird in möglichst wenig Eiswasser gelöst und mit ziemlich conc. Natronlauge genau neutralisirt. Phenylcarbaminsäurehydrazid scheidet sich als Krystallbrei aus. Dasselbe wird abgesaugt, mit Eiswasser wiederholt ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

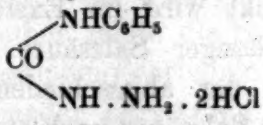
Phenylcarbaminsäurehydrazid krystallisirt aus heissem Wasser, worin es schwer löslich ist, in farblosen, glänzenden Blättern vom Schmelzp. 122°. Es löst sich nicht in Aether, leicht in Alkohol, Chloroform oder heissem Benzol. Aus der benzolischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in farblosen Nadeln aus. In alkalihaltigem Wasser ist die Basis schon in der Kälte leicht löslich. Mit Mineralsäuren oder Essigsäure bildet sie röthlichgefärbte Salze, welche in Wasser leicht löslich sind. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie unter Bildung von Anilin. Sie reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung leicht beim Erwärmen unter Spiegelbildung. Beim Erhitzen der Base in einem Röhrchen schmilzt sie zuerst, dann entweichen alkalische Dämpfe. Es bleibt eine blaue Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten erstarrt. Diese Masse löst sich leicht in Wasser. Mit Aldehyden und Ketonen condensirt sich Phenylcarbaminsäurehydrazid in wässriger Lösung.

0,0949 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1922 Grm. CO_2 und 0,0474 Grm. H_2O; entsprechend 0,05242 Grm. C und 0,0052 Grm. H.

0,1400 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 764 Mm. und 19° 33,4 Ccm. N; entsprechend 0,038603 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_9N_3O$:		Gefunden:
C_7	84	55,63 C	55,23 % C
H_9	9	5,96 H	5,55 „ H
N_3	42	27,81 N	27,57 „ N
O	16	10,60 O	11,65 „ O
M	151	100,00	100,00 %.

Salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid,



Das, wie oben angegeben, erhaltene Salz enthält 2 Mol. Salzsäure, ist röthlich gefärbt, verliert bei 190° seine Farbe und schmilzt bei 213°. Es bildet durchsichtige Prismen, welche sich in Wasser leicht unter starker Abkühlung lösen. Der Körper verliert schon beim Erwärmen Salzsäure und färbt sich dabei violett. Es gelang aber nicht, durch Erhitzen auf 120° ein Salz mit einem Molekül Salzsäure darzustellen. Dagegen wurde ein Mal aus dem rothen Salze durch Behandeln mit Benzol ein blaues Salz erhalten, welches nur ein Molekül Salzsäure enthielt.

Rothes Salz, $C_6H_5NHCONHNH_2.2HCl$.

0,2857 Grm. gaben, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, 0,3712 Grm. CO_2 u. 0,1430 Grm. H_2O; entsprechend 0,10314 Grm. C u. 0,01588 Grm. H.

0,1232 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ in salpetersaurer Lösung gefällt, 0,1502 Grm. AgCl; entsprechend 0,03894 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_7H_9N_3O.2HCl$:		Gefunden:
C_7	84	37,50 C	36,10 % C
H_9	9	4,91 H	5,56 „ H
Cl_2	71	31,81 Cl	31,60 „ Cl.

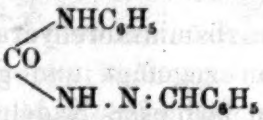
Violettes Salz, $C_6H_5NHCONHNH_2.HCl$.

0,1434 Grm. gaben, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, 27,65 Ccm. N bei 760,9 Mm. und 18°; entsprechend 0,032015 Grm. N.

0,1695 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ in salpetersaurer Lösung gefällt, 0,1390 Grm. AgCl; entsprechend 0,0346 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_7H_9N_3O.HCl$:		Gefunden:
N_3	42	22,40 N	22,33 % N
Cl	35,5	19,04 Cl	20,44 „ Cl.

Benzalphenylcarbaminsäurehydrazin,



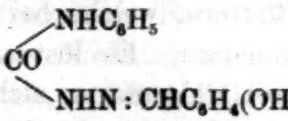
wird, wie S. 526 angegeben, erhalten. Es krystallisirt aus heissem Alkohol, worin es leicht löslich ist, in farblosen Nadeln, welche bei 174° schmelzen. Auch in Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton ist es leicht löslich, unlöslich aber in kaltem Wasser.

0,1336 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3435 Grm. CO_2 und 0,0647 Grm. H_2O; entsprechend 0,09368 Grm. C und 0,007188 Grm. H.

0,1910 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 758,4 Mm. und 13,5° 28,3 Ccm. N; entsprechend 0,033467 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$:		Gefunden:
C_{14}	168	70,29 C	70,12 % C
H_{13}	13	5,44 H	5,38 „ H
N_3	42	17,57 N	17,53 „ N
O	16	6,70 O	6,97 „ O
M	238	100,00	100,00 %.

o-Oxybenzalphenylcarbaminsäurehydrazin,

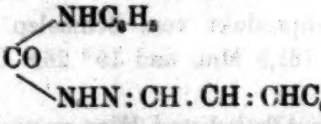


entsteht durch Zusammenschütteln der essigsauren Lösung der Basis mit Salicylaldehyd und bildet aus heissem Alkohol, worin es schwer löslich ist, weisse, in Wasser unlösliche Nädelchen.

0,0721 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 Mm. und 22° 10,5 Ccm. N; entsprechend 0,011895 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_2$:		Gefunden:
N	14	16,47 N	16,50 % N.

Cinnamylphenylcarbaminsäurehydrazin,



entsteht ebenso aus der Basis durch Einwirkung von Zimmtaldehyd. Es bildet gelbe, wollige Nädelchen.

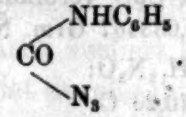
Acetonylphenylcarbaminsäurehydrazid, $C_6H_5NHCONHN:C(CH_3)_2$.

Salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid wird mit Natriumacetat versetzt, Aceton zugefügt und geschüttelt. Die Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln, welche sich schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform lösen und bei 155°—156° schmelzen.

0,1273 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 764,5 Mm. Druck und 20° 23,5 Ccm. N; entsprechend 0,02702495 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O$:			Gefunden:
N_3	42	22,00 N	21,3 % N.

Phenylcarbaminazid,



Salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid wird in Eiswasser gelöst, mit einem Molekül Natriumnitrit versetzt und Essigsäure zugefügt. Der sofort sich bildende Niederschlag wird abgesaugt, mit viel Eiswasser ausgewaschen und im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Phenylcarbaminazid krystallisirt beim Ausfällen einer alkoholischen Lösung mit Wasser in farblosen Blättern, welche bei 103°—104° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, nicht in Wasser, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, hat brennenden Geschmack, greift die Schleimhäute an. Der Körper ist beim Erhitzen ziemlich beständig. Im Probierröhrchen erhitzt, schmilzt er und sublimirt sodann unter wenig gewaltsamer Zersetzung. Oben im Röhrchen erkaltet der Dampf wieder zu blassrothen Kryställchen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Azid scheinbar ohne Zersetzung mit rother Farbe auf.

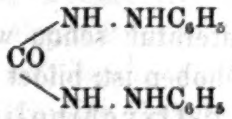
1. 0,0996 Grm. Rohprodukt vom Schmelzp. 103°—104° lieferten, mit CuO verbrannt, bei 763,5 Mm. und 19° 27,6 Ccm. N; entsprechend 0,03185 Grm. N.

2. 0,0944 Grm. Rohprodukt vom Schmelzp. 103°—104° lieferten, mit CuO verbrannt, bei 761,5 Mm. und 19° 26,8 Ccm. N; entsprechend 0,03084 Grm. N.

3. 0,0537 Grm. aus Alkohol und Wasser umgefällte Substanz vom Schmelzp. 102° lieferten, mit CuO verbrannt, bei 760 Mm. und 22° 15,7 Ccm. N; entsprechend 0,017786 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_8N_4O$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
N_4	56	34,56 N	32,1 N	32,68 N	33,12 % N.

Kocht man Phenylcarbaminazid mit Wasser, so tritt Gasentwicklung ein und es scheidet sich aus der Lösung ein farbloser, krystallinischer Körper ab, welcher bei 219° schmilzt und in kaltem Wasser schwer löslich ist. Vielleicht ist derselbe als das Diphenylcarbohydrazid:



zu betrachten.

Wurde diese Substanz, von der nur kleine Mengen zur Verfügung standen, mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt, so erhielt man ausser Kohlensäure noch salzsaures Anilin. Phenylhydrazin konnte aber bisher nicht nachgewiesen werden.

Durch Kochen mit absolutem Alkohol verändert sich Phenylcarbaminazid nicht, sondern scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder unverändert als weisser Niederschlag vom Schmelzp. 102° ab. Wurde aber das Azid mit absolutem Alkohol im Rohr auf 150° erhitzt, so wurde unter geringer Gasentwicklung nach Verdampfen des Alkohols ein Produkt erhalten, welches, mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt, als Spaltungsprodukt unter anderen etwas Anilin lieferte, aber ebenfalls kein Phenylhydrazin.

Diese letzteren Versuche mit dem Azid der Phenylcarbaminsäure sind nur als vorläufige zu betrachten.

Kiel, im Juli 1895.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXVII. Meta-ana-Dinitro-ortho-oxychinolin;

von

Ad. Claus und E. Dewitz.[1])

Wie in unserer Literatur schon wiederholt von verschiedenen Autoren hervorgehoben ist, bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf o-Oxychinolin (wie auf substituirte Abkömmlinge desselben) unter den verschiedensten Umständen mit Vorliebe sogleich das Dinitroderivat, und nur unter Anwendung ganz besonderer Vorsichtsmassregeln gelingt es nach den Untersuchungen Matteoschat's[2]), daneben in geringen Mengen (viel schwieriger als beim Bromiren des o-Oxychinolins) auch ein Monosubstitutionsprodukt — nämlich das bei 173° schmelzende ana-Nitro-o-oxychinolin zu erhalten. Da dasselbe Dinitro-o-oxychinolin auch aus dem sogen. Loretin, der m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure, und anderen ana-m-Disubstitutionsderivaten[3]) des o-Oxychinolins glatt und quantitativ durch Verdrängung der meta- und anaständigen Substituenten entsteht, — nach den neueren Untersuchungen von Dr. S. Baumann[4]) aus dem Loretin sogar beim Kochen mit ganz verdünnter Salpetersäure quantitativ gebildet wird, so ist damit die meta-ana-Stellung für die beiden Nitrogruppen wohl schon überzeugend bewiesen. Der directe Beweis für diese Stellungsbeziehung wird soeben von Hrn. Neugebauer durch Identificirung des durch Reduction aus der Dinitrooxyverbindung erhaltenen Diamidochinolins mit dem aus dem synthetischen m-ana-Dinitrochinolin[5]) dargestellten Diamidoprodukt geführt.

---

[1]) Emil Dewitz, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1894.
[2]) Vergl. Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 44, 448.
[3]) Robert Giwartovsky, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B 1893. S. 69.
[4]) Sigismund Baumann, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1895. S. 7.
[5]) Claus u. Hartmann, dies. Journ. [2] 53, 208.

Das m-ana-Dinitro-o-oxychinolin wird am bequemsten nach der Vorschrift Neugebauer's durch Nitriren in Eisessiglösung aus dem Oxychinolin gewonnen. Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in die 10—15 fache Menge kaltes Wasser erhält man dann das Dinitroprodukt direct rein in Form von gelben, krystallinischen Flocken. — Nach dem Trocknen bildet das so dargestellte Präparat ein feurig gelbes Krystallpulver, das beim Erhitzen auf dem Platinblech in der Flamme unter lebhafter Feuererscheinung verpufft, bei der Bestimmung des Schmelzpunktes in der Capillare dagegen etwa bei 276° beginnt sich braun zu färben und gegen 320° unter Aufschäumen vollständige Zersetzung erleidet. — In den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln ist das Präparat unlöslich, von heissen Alkalien wird es zu den entsprechenden Salzen aufgelöst, die unter den geeigneten Umständen in fester Form ausgeschieden werden. Ebenso wird es von concentrirten Säuren gelöst, offenbar gleichfalls unter Bildung von Salzen; allein diese Salze, in denen das Dinitro-oxychinolin die Function der Base übernommen hat, können nicht in fester Form isolirt werden, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sie die unveränderte Verbindung wieder ab, unter günstigen Umständen in glänzenden, dunkelgelben Krystallplättchen, so dass man diese Reaction namentlich mit Anwendung von concentrirter Salpetersäure am bequemsten benutzt, um nicht ganz reine Substanz durch Umkrystallisation zu reinigen.

	Berechnet für $C_9H_5N_3O_5$:	Gefunden: 1.	2.
N	17,88	18,1	17,7 %.

Das Kaliumsalz, $OK.C_9H_4(NO_2)_2N + {}^1/_2 H_2O$, fällt beim Erkalten der durch Kochen mit einem geringen Ueberschuss von Aetzkali erhaltenen gelben Lösung als Krystallpulver aus; durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser wird es in feinen Nädelchen von dunkelgelber Farbe erhalten. — Beim Erhitzen auf 150° im Trockenschrank erleidet die lufttrockne Substanz einen Gewichtsverlust, der ${}^1/_2$ Mol. Wasser entspricht.

	Berechnet für $K.C_9H_4N_3O_5 + {}^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,19	3,09 %.
	Berechnet für $K.C_9H_4N_3O_5$:	**Gefunden:**
K	14,28	14,06 %.

Das Natriumsalz, $NaO.C_9H_4(NO_2)_2N + {}^1/_2H_2O$, wird auf analoge Weise erhalten und liefert, aus vielem kochenden Wasser umkrystallisirt, ein orange- bis hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, das gleichfalls $^1/_2$ Mol. Wasser enthält.

	Berechnet für $NaC_9H_4N_3O_5 + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,39	3,48 %.

Das Ammoniumsalz entsteht schon direct beim Uebergiessen des Dinitrooxychinolins mit conc. Ammoniak. Um die Salzbildung möglichst zu vervollständigen, thut man gut, einige Zeit mit überschüssigem Ammoniak zu erhitzen, man erhält dann ein grünlichgelbes Pulver, das unter dem Mikroskop deutlich krystallinische Structur erkennen lässt. — Beim Erhitzen im Trockenschrank beginnt es schon bei 120° zu sublimiren. Man kann es leicht vollständig sublimiren und erhält es dabei in Form eines gelbbraunen, kaum krystallinisch erscheinenden Pulvers.

Das Kupfersalz, $Cu.(O.C_9H_4(NO_2)_2N)_2 + H_2O$, entsteht glatt durch doppelte Umsetzung, wenn man die heisse, wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit heisser Kupfervitriollösung versetzt. Das Kupfersalz der oben gegebenen Zusammensetzung fällt dabei in hellgrünen Flocken aus, die nach dem Trocknen ein hellgrünes amorphes Pulver bilden, welches beim Erhitzen unter Zurücklassen einer voluminösen, verkohlten Masse heftig verpufft. Beim vorsichtigen Erwärmen auf 130° giebt es sein Molekül Wasser ab.

	Berechnet für $(C_9H_4N_3O_5)_2.Cu + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,28	3,19 %.
	Berechnet für $(C_9H_4N_3O_5)_2.Cu$:	**Gefunden:**
Cu	11,86	11,61 %.

Während hiernach Kupfersulfat in heisser, wässriger Lösung mit den Alkalisalzen des m-ana-Dinitro-o-oxychinolins unter normaler doppelter Umsetzung reagirt, konnte der entsprechende doppelte Austausch mit den folgenden anderen Metallsalzen in analoger Weise nicht erhalten werden, vielmehr ergeben diese Salze Ausscheidungen, welche einen Gehalt an beiden Metallen führen und ihrer Zusammensetzung nach als durch directe additionelle Verbindung gebildete Doppelsalze erscheinen.

Die Chlorbaryum-Verbindung:

$$KO.C_9H_4(NO_2)_2N + 2BaCl_2 + 3H_2O,$$

fällt auf Zusatz einer verdünnten, wässrigen Chlorbaryum-Lösung zu der heissen Lösung des Dinitrooxychinolin-Kaliums in Wasser als eine zunächst gelatinöse, hellgelbe Masse aus, die bei anhaltendem Kochen allmählich in einen flockigen Niederschlag übergeht, der nach dem Filtriren und Auswaschen zu einer dünnen amorphen Schicht eintrocknet. — Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 140° erleidet dieses Präparat durch Wasserabgabe einen Gewichtsverlust, der, mit dem in der entwässerten Substanz gefundenen Baryumgehalt in Relation gesetzt, zu der angegebenen Zusammensetzung führt.

	Berechnet für $KC_9H_4N_3O_5 + 2BaCl_2 + 3H_2O$:	Gefunden:
$3H_2O$	7,27	7,69 %.
	Berechnet für $KC_9H_4N_3O_5 + 2BaCl_2$:	Gefunden:
Ba	39,8	40,07 %.

Die Chlorcalcium-Verbindung:

$$KO.C_9H_4(NO_2)_2N + 2CaCl_2 + 6H_2O,$$

wird unter den gleichen Umständen aus der Vermischung der beiden Salzlösungen als hellgelber, flockiger Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen ein gelbes Pulver bildet.

	Berechnet für $KC_9H_4N_3O_5 + 2CaCl_2 + 6H_2O$:	Gefunden:
$6H_2O$	17,91	18,11 %.
	Berechnet für $KC_9H_4N_3O_5 + 2CaCl_2$:	Gefunden:
Ca	16,16	16,62 %.

Aehnliche Niederschläge werden mit Chlorstrontium und Chlormagnesium erhalten. Für beide wurde das Vorhandensein der beiden je entsprechenden Metalle constatirt, jedoch von der eingehenderen Untersuchung abgesehen.

Auch mit Quecksilberchloridlösungen erhält man beim Eingiessen derselben in die heisse Kaliumsalzlösung des Dinitrooxychinolins derartige Quecksilber und Kalium enthaltende, zunächst voluminöse, hellgelbe Niederschläge, die sich nach einigem Kochen zu etwas dunkler gefärbten Flocken zusammenballen. Allein diese Verbindung scheint nach einem ganz anderen Verhältniss zusammengesetzt zu sein und sich durch einen viel geringeren Gehalt an Quecksilberchlorid zu charakterisiren. Wenigstens fand Hr. Dewitz bei der Analyse in

einem solchen Präparat nur 13,7% Hg — einen Gehalt, der auf das Verhältniss:

$$4.\,KC_9H_4N_3O_5 + HgCl_2$$

hindeutet, insofern dem wasserfreien Doppelsalz dieser Zusammensetzung ein Gehalt von 14,6% Hg, unter Annahme von 4 Mol. H_2O aber ein Gehalt von 13,9% Hg entspricht.

Die Silbernitrat-Verbindung entspricht der einfachsten Zusammensetzung:

$$KC_9H_4N_3O_5 + AgNO_3\,(+\,{}^1/_2\,H_2O?).$$

Sie scheidet sich beim Vermischen der heissen Lösungen zunächst als gelbe, gallertige Masse aus, die bei längerem Kochen flockig wird und im lufttrocknen Zustand ein gelbbraunes, amorphes Pulver bildet. — Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 130° verlor das lufttrockne Präparat, offenbar mit eben beginnender Zersetzung, 2,09% an Gewicht — ein Verlust, der ziemlich genau ${}^1/_2$ Mol. H_2O (= 1,99%) entspricht, in diesem Fall aber, da das Präparat nicht besonders getrocknet war, ebensogut etwas anhaftender Feuchtigkeit zuzuschreiben sein dürfte. — Die Metallbestimmung der bei 130° getrockneten Substanz liess finden:

	Berechnet für $KC_9H_4N_3O_5 + AgNO_3$:	Gefunden:
Ag	24,3	24,4%.

Die Bleinitratverbindung entsteht in entsprechender Weise auf Zusatz einer verdünnten Bleinitratlösung zu der kochenden Kalisalzlösung. Sie setzt sich ebenfalls aus gleichen Molekülen der beiden Salze zusammen, entsprechend der Formel:

$$KC_9H_4N_3O_5 + Pb(NO_3)_2.$$

Im lufttrocknen Zustand bildet sie einen gelben, pulverigen Niederschlag, der beim Trocknen im Luftbad bei 130° einen etwa ${}^1/_2$ Mol. Krystallwasser entsprechenden Gewichtsverlust ergab, ohne sonst Veränderung zu erleiden. — Das so getrocknete Präparat ergab bei der Metallbestimmung:

	Berechnet für $KC_9H_4N_3O_5 + Pb(NO_3)_2$:	Gefunden:
Pb	33,83	33,75%.

Die Versuche, den Alkalisalzen des Dinitro-o-oxychinolins entsprechende Alkylderivate, also Ester darzustellen, haben bis jetzt zu dem gewünschten Resultate nicht geführt. — Da die Untersuchungen noch nicht ganz aufgegeben sind, beschränken

wir uns zunächst auf eine kurze Zusammenstellung unserer bisherigen, wie gesagt, nur von negativem Erfolg begleiteten Erfahrungen.

Erhitzt man das freie Dinitrooxychinolin mit Kalihydrat, Methylalkohol und Jodmethyl im geschlossenen Gefäss, so scheint erst über 120° eine Umsetzung einzutreten. Nach einigem Erhitzen auf 130° ist dieselbe erfolgt, aber offenbar nicht in der gewünschten Weise, denn das erkaltete Rohr zeigt beim Oeffnen starken Druck und entwickelt unverkennbar den Geruch von Methylaminen, so dass wohl die Nitrogruppen von dem alkoholischem Kali in Mitleidenschaft gezogen sind. — Vermeidet man einen jeden Ueberschuss von Alkali, indem man das reine Kaliumsalz mit Jodmethyl unter Zusatz von Benzol oder Methylalkohol zur Reaction bringt, so tritt auch beim Erhitzen über 150° im geschlossenen Rohr die Umsetzung nicht ein. Auch nach längerem Erhitzen wird das Kaliumsalz des Dinitrooxychinolins im Wesentlichen ganz unverändert wieder erhalten. Aehnlich ist es, wenn man die oben beschriebene Silbernitrat-Verbindung des Kalium-dinitrooxychinolates der gleichen Behandlung unterwirft. — Bei einem Versuch endlich, der unter Anwendung einer noch nicht näher untersuchten Verbindung des Kaliumsalzes mit Silbersulfat angestellt war, schien ein günstigeres Resultat gewonnen, allein bei näherer Untersuchung zeigten die beim Erwärmen sich entwickelnden Joddämpfe, dass auch hier andere Umsetzungen vor sich gegangen waren. Ein esterartiges Produkt konnte auch in diesem Fall nicht isolirt werden.

Salze des Dinitrooxychinolins mit Mineralsäuren existiren, wie schon oben erwähnt, nur solange die letzteren in grossem Ueberschuss und im concentrirten Zustand vorhanden sind, in fester Form lassen sich diese Salze also nicht isoliren. Dagegen hofften wir aus den Lösungen des Dinitrooxychinolins in concentrirten Säuren vielleicht additionelle Verbindungen solcher Salze mit Metallsalzen derselben Säuren als schwer lösliche Doppelsalze abscheiden zu können, und das scheint uns in der That mit Quecksilberchlorid gelungen zu sein. Versetzt man eine Auflösung des Dinitrooxychinolins in conc. Salzsäure mit einer ebensolchen salzsauren Quecksilberchloridlösung, beide so concentrirt, wie sie sich eben herstellen lassen, so tritt noch

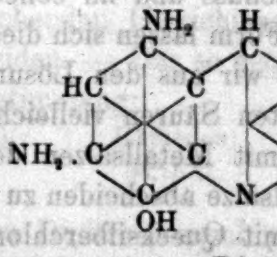
keine Ausscheidung ein, erst wenn man die gemischte Lösung — so wie wir sie erhalten hatten — etwa auf $^1/_3$ ihres Volums eindampft, dann erhält man die Abscheidung eines gelbweissen Krystallbreies, in welchem ein solches salzsaures Dinitrooxychinolin-Quecksilberchlorid als Doppelsalz vorliegen dürfte — die genauere Untersuchung muss noch vorbehalten bleiben.

Uebrigens auch die Platinchlorid-Doppelverbindung, welche das Dinitrooxychinolin zu bilden vermag, ist, soweit unsere Untersuchungen übersehen lassen, nicht nach der gewöhnlichen Schablone der Chloroplatinate zusammengesetzt, sie scheint auch nur als saures Chloroplatinat, also wenn man so will, nur unter der Gegenwart von freier Platinchloridchlorwasserstoffsäure bestehen zu können. — Wendet man nicht Auflösungen des Dinitrooxychinolins sowohl, wie des Platinchlorids in rauchender Salzsäure an, so erhält man stets Ausscheidungen von wechselnder Zusammensetzung, in denen dissociirte Base in grösseren oder geringeren Mengen enthalten ist. Erst aus dem Gemisch der heissen Lösungen der beiden Componenten in rauchender Salzsäure konnte eine Ausscheidung in dunkelgelben, glänzenden Krystallblättchen erhalten werden, welche constante Zusammensetzung ergab. Natürlich kann nur mit kalter, rauchender Salzsäure ausgewaschen werden; das dann nach dem vorsichtigen Trocknen erhaltene Präparat verlor beim Erhitzen auf 180° nichts an Gewicht und liess bei der Platinbestimmung einen Platingehalt finden, der auf folgende Zusammensetzung hinweist:

$$[OH\text{-}(NO_2)_2\text{-}C_9H_4N \,.\, HCl]_2 \,.\, PtCl_4 + H_2PtCl_6.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	30,12	30,47 %.

m-ana-Diamido-o-oxychinolin:



Die Reduction der beiden Nitrogruppen im Dinitrooxychinolin geht leicht und glatt mit der berechneten Menge Zinnchlorür am besten in concentrirter Salzsäure vor sich. Die

zur Reduction bestimmte Substanz wird mit der genügenden Menge Salzsäure, so dass sich ein Theil löst, auf dem Dampfbad erhitzt und dann die kochendheisse Salzsäurelösung des Zinnchlorürs allmählich zugegeben. Dabei tritt unter Annahme einer tiefrothen Färbung lebhafte Reaction und bedeutende Wärmeentwicklung ein, so dass, wenn man nun das Erhitzen unterbricht und die Reactionsmasse sich selbst überlässt, nach dem Erkalten die Reduction beendigt ist. — Einerlei, ob dabei die Ausscheidung von Zinndoppelsalz stattgefunden hat oder nicht, man verdünnt die ganze Reactionsmasse am besten recht stark mit Wasser und fällt durch Einleiten eines kräftigen Schwefelwasserstoffstromes bei Wasserbadtemperatur das Zinn als Schwefelzinn aus. Ein Versuch, das Zinndoppelsalz mit Alkali zu zersetzen und das in dieser Weise abgeschiedene Amidoprodukt durch Destillation mit Wasserdampf zu gewinnen, lehrte, dass auf diesem Wege nicht verfahren werden kann, da dabei ein lebhafter Ammoniakgeruch entwickelt wird, also offenbar tiefergehende Zersetzung erfolgt. Bei dieser Zerlegung der Zinnverbindung mit Schwefelwasserstoff ist nur dafür zu sorgen, dass nach dem Filtriren des Schwefelzinns die salzsaure Lösung des Amidoproduktes nicht mehr lange mit dem überschüssigen Schwefelwasserstoff, namentlich nicht in der Kälte in Berührung bleibt. Dampft man aber, indem man immer nur kleinere Rationen mit einem recht starken Gasstrom auf einmal bearbeitet, jedesmal das Filtrat vom Schwefelzinn ungesäumt und genügend ein, so erhält man aus diesen Lösungen das salzsaure Salz des gebildeten Reductionsproduktes in guter Ausbeute und sofort rein in prachtvoll glänzenden, scharlachrothen Krystallnadeln. Allerdings machten wir die anfangs auffallende Beobachtung, dass unter Umständen neben, resp. an Stelle dieser feurigrothen Krystalle dunkelbraune Krystallausscheidungen mit schönem Metallglanz auftreten, welche noch des Trocknens und Umkrystallisiren aus Wasser bedürfen, um dann ebenfalls die rothen Krystalle im reinen Zustand zu liefern. Wie Hr. Neugebauer neuerdings festgestellt hat, sind diese dunkelbraunen, metallglänzenden Krystallnadeln nichts anderes als ein salzsäurereicheres Salz des m-ana-Diamido-o-oxychinolins, nämlich das Salz mit 3 Mol. Salzsäure (Anal. 1), von denen eines sehr locker (vielleicht nur als Krystall-Salz-

säure?) gebunden ist und schon beim Erwärmen auf 80° entweicht. Und wie hierbei die braunen Krystalle in die feurigrothen mit nur 2 Mol. Salzsäure übergehen, so lassen sich auch die letzteren einfach wieder in die dunkelbraunen (Anal. 2) überführen dadurch, dass man sie in nicht zu verdünnter Salzsäure auflöst und die dabei erhaltene dunkle Lösung krystallisiren lässt.

Bei der Analyse der braunen Krystalle, die nur lufttrocken und nicht unter Temperaturerhöhung getrocknet waren, erhielt Hr. Neugebauer folgende Resultate.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O.3HCl$:	Gefunden: 1.	2.
Cl	37,43	37,30	36,66 %

Nach dem Trocknen bei 120°, resp. bei 80° ergaben andere Proben des nämlichen Präparates bei der Chlorbestimmung:

	Berechnet für $C_9H_9N_3O.2HCl$:	Gefunden: 1.	2.
Cl	28,64	28,79	28,77 %,

während Dewitz bei der Analyse der direct aus der weiter eingedampften Reactionsflüssigkeit erhaltenen rothen Krystalle zu folgenden Zahlen gelangte:

	Berechnet für $C_9H_9N_3O.2HCl$:	Gefunden:
N	16,94	17,23 %
Cl	28,64	28,87 „.

Wird das Salz zur Schmelzpunktsbestimmung in der Capillare erhitzt, so färbt es sich gegen 300° schwarz und zersetzt sich dann unter lebhaftem Aufschäumen.

Wie bei den zahlreichen, im hiesigen Laboratorium untersuchten monoamidirten Derivaten des Chinolins wiederholt hervorgehoben ist, functioniren diese Amidochinoline in ihren beständigen Verbindungen allgemein nur als einwerthige Basen und bilden z. B. sämmtlich, soweit bis jetzt untersucht, nur mit einem Mol. Salzsäure beständige Salze, wie denn auch von ihnen allen ohne Ausnahme allein solche Platindoppelsalze erhalten werden können, in denen auf 1 Mol. Platinchlorid 2 Mol. Amidochinolin enthalten sind. Sicher und auf analytischer Grundlage ist bis jetzt überhaupt nur für ein Monoamidoderivat des Chinolins ein derartiges Salz mit 2 Mol. Salzsäure constatirt worden. Das gilt bemerkenswerther Weise

für das von Claus und Schedler[1]) beschriebene p-Chlor-o-amidochinolin, während von dem einfachen (nicht halogenisirten) o-Amidochinolin ein solches (neutrales?) Salz nicht dargestellt werden konnte. Uebrigens geben die rothen Krystalle des zweifach salzsauren p-Chlor-o-amidochinolins beim Auswaschen mit Wasser sofort das zweite Molekül Säure unter Uebergang in die beständigen gelben Nadeln des gewöhnlichen Salzes ab und ebenso wird auch nur das Chloroplatinat des einfach salzsauren Salzes — also mit 2 Mol. Chloramidochinolin erhalten.

Da übrigens alle die untersuchten, eine Amidogruppe enthaltenden Derivate des Chinolins auch nur 1 Mol. Halogenalkyl addiren, und da diese Alkylate ihren Reactionen nach unverkennbar den Charakter von Chinolinalkylaten besitzen, d. h. also das Halogenalkyl-Molekül zweifellos an den Chinolinstickstoff addirt haben, so ist wohl weiter der Schluss gerechtfertigt, dass auch für die Bildung der einfachen Salze, z. B. mit einem Mol. Salzsäure, nur das Ringstickstoffatom der Amidochinoline als die basischen Eigenschaften der Verbindung repräsentirender Bestandtheil zur Geltung kommt, während die Amidogruppe in dieser Hinsicht keine Function ausübt, oder wenigstens zurücktritt.

In dem oben beschriebenen m-ana-Diamido-o-oxychinolin scheint das Letztere für eine der beiden Amidogruppen, wenigstens in ähnlicher Weise, zuzutreffen, während der zweite Amidorest seine basischen Eigenschaften wieder ganz zur Geltung bringt. Welcher der beiden Amidogruppen die erstere und welcher die letztere Function zuzuschreiben ist, das wird natürlich nicht so ohne Weiteres zu entscheiden sein, das ist jedoch auch zunächst von untergeordneterer Bedeutung und es genügt, hier hinzuzufügen, dass sich auch für andere einfache Diamidoderivate des Chinolins und für ein Triamidochinolin herausgestellt hat, dass die ersteren zur Bildung ihrer beständigen Salze als zweisäurige Basen functioniren, das letztere als dreisäurige Base seine Salze bildet; dass also immer eine Amidogruppe mehr oder weniger ihre Basicität einbüsst — in gewissem Sinn analog, wie auch im Harnstoff etc. nur einer der zwei Amidoreste seine basische Function zum Effect bringt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 369 ff.

Was die Halogenalkyl-Addition des m-ana-Diamido-o-oxychinolins, ebenso wie die der Diamido- und Triamido-Chinoline anbetrifft, so muss deren nähere Untersuchung noch vorbehalten bleiben.

Das Platindoppelsalz:

$$OH.C_9H_4(NH_2)_2N.2HCl.PtCl_4 (+ H_2O?),$$

wird am besten erhalten, indem man die Auflösung des salzsauren Salzes in Alkohol mit einer Lösung von Platinchlorid in Salzsäure versetzt. Das Doppelsalz fällt dann als dunkelrothes, kaum krystallinisches Pulver aus, das im lufttrocknen Zustand eine mehr braunviolette Färbung zeigt.

In dieser Form zur Analyse gebracht, erleidet es nach und nach beim Trocknen bis zu 130° einen Gewichtsverlust von 3,02%, was ziemlich genau der Abgabe von 1 Mol. Wasser (= 2,99%) entspricht. Das getrocknete Präparat ergab bei der Platinbestimmung Zahlen, die genau auf die oben gegebene Zusammensetzung stimmen, nach der die Base zweiwerthig functionirt und mit H_2PtCl_6 verbunden ist.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O.2HCl.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	33,23	33,42 %.

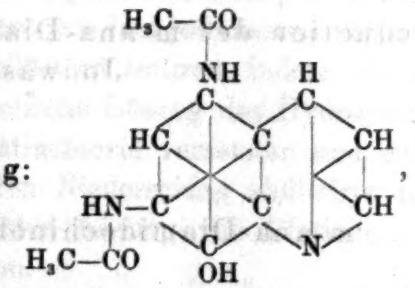
Ob das Chloroplatinat immer nach diesem Schema zusammengesetzt erhalten wird, oder ob es gelingt, auch Doppelsalze von anderer Zusammensetzung darzustellen, auch darüber sind von Hrn. Neugebauer die Untersuchungen wieder aufgenommen.

Die Abscheidung der freien m-ana-Diamido-o-oxychinolin-Base gelingt nicht durch einfache Fällung der Salzlösungen mit Natriumcarbonat, da die Base in Wasser ziemlich löslich ist und beim Concentriren solcher Lösungen Verharzung eintritt. Auch der Versuch, sie durch Extraction mit Aether aufzunehmen, führte zu keinem befriedigenden Ergebniss und noch die empfehlenswertheste von uns aufgefundene, allerdings auch nur recht geringe Ausbeute gebende Methode, die freie Base in isolirter Form rein zu erhalten, besteht darin, dass man die nicht zu verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit einem geringen Ueberschuss von Natriumcarbonat versetzt, mit Chloroform ausschüttelt und sodann die getrennte und entwässerte Chloroformlösung nach Zusatz von Petroläther durch langsame Verdunstung zur Krystallisation bringt. Man erhält

so das Diamidooxychinolin in Form eines eigenthümlich matthellroth gefärbten Krystallpulvers, das unter Aufschäumen schmilzt und Zersetzung erleidet. Die Base ist, wie gesagt, in Wasser und in den meisten üblichen Lösungsmitteln löslich. — Die Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Resultat.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O$:	Gefunden:
N	24,00	24,42 %.

Die Acetylverbindung:



welche, entsprechend der vorstehenden Formel, die beiden Acetylreste zweifellos in die beiden Amidogruppen aufgenommen hat, wird durch Kochen der freien Base mit Essigsäureanhydrid erhalten. Beim Eingiesen der erkalteten Reactionsmasse in Wasser scheidet sich die neue Verbindung in gelben Krystallmassen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schön hellgelbe, seideglänzende Nadeln verwandelt werden. — Dieselben schmelzen bei 240° unter Zersetzung und Aufschäumen. Ihre Verbrennung ergab folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O.(C_2H_3O)_2$:	Gefunden:
C	60,23	60,19 %
H	5,02	5,46 „.

Nach einer neueren Angabe des Hrn. Neugebauer erhält man die Verbindung bequemer und in besserer Ausbeute direct aus dem salzsauren Salz der Diamidooxybase, wenn man dieses nach dem Zusammenreiben mit entwässertem Natriumacetat der Einwirkung von Essigsäureanhydrid unterwirft. Man vermeidet hierbei die Verluste durch Verharzung, welche immer mit der Abscheidung der freien Base verbunden sind.

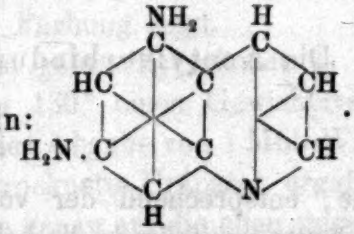
Die Benzoylverbindung, $C_9H_7N_3O.(CO.C_6H_5)_2$, entsteht, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes nach Zugabe der nöthigen Menge Alkali mit Benzoylchlorid schüttelt. Die in hellgelben Klümpchen abgeschiedene, nach

dem Trocknen ein gelbgraues Pulver bildende Verbindung krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in zarten, gelben Nädelchen, die bei 263°—264° schmelzen und unzersetzt sublimirbar sind. — Die Verbrennung führte zu folgenden Zahlen.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O.(C_7H_8O)_2$:	Gefunden:
C	72,06	71,82 %
H	4,5	5,06 „.

Reduction des m-ana-Diamido-o-oxychinolins durch Jodwasserstoff.

m-ana-Diamidochinolin:



Wird das salzsaure Salz des Diamidooxychinolins mit verdünnter Jodwasserstoffsäure übergossen und nach Zusatz von etwas Jod und amorphem Phosphor die Lösung 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so vollzieht sich die Reduction der Hydroxylgruppe glatt und vollkommen und beim Krystallisiren der abfiltrirten sauren, braunen Reactionsflüssigkeiten scheidet sich das jodwasserstoffsaure Salz des gebildeten m-ana-Diamidochinolins in bald mehr dunkelbraunen, bald mehr rothen Krystallen aus. — Offenbar hängt es auch hier von der Concentration und der sauren Reaction der Flüssigkeit ab, ob das eine oder das andere vorwiegt, und auch hier sind wohl unzweifelhaft die dunkleren, unter Umständen geradezu schwarz erscheinenden Krystallaggregate das Salz mit 3 Mol. Jodwasserstoff, während die schön hochrothen Krystalle das Salz mit 2 Mol. Säure sind. Die genauere Untersuchung hat Neugebauer noch nicht beendigt. Wir haben früher nur soviel constatirt, dass die ersteren nach dem Trocknen und bei wiederholtem Umkrystallisiren in die letzteren übergehen, und dass man schliesslich immer dieselben rothen, in Alkohol wie in Wasser löslichen Krystallnadeln vom Schmelzp. 215°—216° erhält, deren Analyse die folgende Zusammensetzung ergiebt:

$$C_9H_5(NH_2)_2N.2HJ.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C	26,02	25,87 %
H	2,65	2,94 „
N	10,12	10,37 „
J	61,21	61,45 „.

Von diesem Diamidochinolin haben wir zunächst noch das

Platindoppelsalz: $C_9H_5(NH_2)_2N.2HCl.PtCl_4$, dargestellt, und zwar ist uns das gelungen direct aus dem jodwasserstoffsauren Salz, ohne die Base aus demselben zu isoliren, indem wir die mit Thierkohle gekochte alkoholische Lösung des Hydrojodats zunächst mit einem Tropfen Platinchlorid versetzten und dann die von dem hierdurch erzeugten Niederschlag abfiltrirte Lösung mit einer ganz concentrirten Lösung von Platinchlorid in concentrirter Salzsäure fällten.

Man erhält das Salz so in Form einer dunkelrothen, mehr bräunlichen, pulverigen Ausscheidung, die beim Erhitzen im Trockenschrank auf 130° einen Gewichtsverlust von 1,8% — vielleicht $^1/_2$ Mol. Wasser = 1,6% entsprechend? — ergab und beim Erhitzen in der Capillare bei 320° noch nicht geschmolzen ist. — Die Analyse der getrockneten (bei 130°) Substanz ergab die folgende Zahl:

	Berechnet für $C_9H_9N_3.H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	34,15	34,5 %.

Wie schon vorher erwähnt, bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. Neugebauer[1]) noch damit beschäftigt, die Identität dieses Diamidochinolins mit der durch Reduction aus dem synthetischen m-ana-Dinitrochinolin entstehenden Diamidoverbindung experimentell zu constatiren und so auch noch von dieser Seite her für die beschriebenen Derivate des o-Oxychinolins den Stellungsnachweis zu bestätigen.

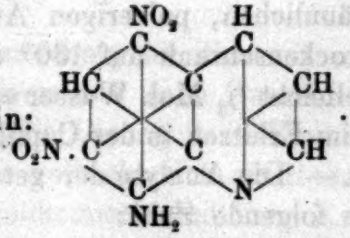
In gleicher Weise sind wir gegenwärtig auch noch damit beschäftigt, die directe Reduction des Dinitrooxychinolins durch Jodwasserstoff eingehender und im Einzelnen zu studiren. — Denn haben die von mir und Dewitz bereits ausgeführten Untersuchungen in dieser Richtung ergeben, dass zunächst, oder wenigstens zunächst mit einer Nitrogruppe, immer das

[1]) Siehe oben S. 532.

Hydroxyl zuerst reducirt wird, so scheint das von Dewitz in seiner Dissertation (S. 28ff.) beschriebene intermediäre Nitroamidochinolin nur unter bestimmten Umständen zu entstehen und nicht immer mit Sicherheit erhalten werden zu können. — Wie wir nach unseren neueren Versuchen kaum bezweifeln können, entsteht bei der erschöpfenden Einwirkung von genügend concentrirtem Jodwasserstoff auch in diesem Fall das oben beschriebene Diamidochinolin, und vielleicht gelingt es auch, andererseits durch richtige Beschränkung der Einwirkung des Jodwasserstoffs allein die Hydroxylgruppe zu reduciren, ohne eine Nitrogruppe in Mitleidenschaft zu ziehen, und also direct als erstes Reductionsprodukt das m-ana-Dinitrochinolin zu isoliren.

Einwirkung von Ammoniak auf m-ana-Dinitro-o-oxychinolin.

o-Amido-m-ana-dinitrochinolin:



Musste sich mit dem Nachweis der m-ana-Beziehung für die beiden Nitrogruppen im Dinitrooxychinolin, d. h. mit dem Nachweis, dass diese gegenüber dem Hydroxylrest die o- und p-Stellung am Benzolring einnehmen, die Frage nahe legen, ob die für die letzteren Stellungsbeziehungen von Nitro- und Hydroxyl-Gruppen am einfachen Benzolkern festgestellten Regelmässigkeiten betreffs der Reactionsfähigkeiten der Hydroxylgruppe sich nicht auch in dem Verhalten unseres o-Oxychinolinderivates geltend machte, so hat diese Vermuthung in der Reaction unserer Verbindung mit Ammoniak sofort ihre vollkommene Bestätigung gefunden. Es genügt in der That, die Verbindung mit einem Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden lang auf 180° zu erhitzen, um den Austausch des Hydroxylrestes gegen den Amidrest vollständig zu bewirken.

In den erkalteten Rohren hat sich die neugebildete Substanz

in Gestalt bräunlicher Krystallmassen abgeschieden, die in Wasser unlöslich, aus Alkohol, Chloroform, Aether, Ligroïn, am besten aus Benzol umzukrystallisiren sind und nach dem Reinigen schöne hellgelbe Krystallnadeln liefern. Dieselben lösen sich auch in Mineralsäuren und in Eisessig, zeigen beim Abglühen auf dem Platinblech lebhafte Feuerscheinung und schmelzen in der Capillare bei 187°—188°.

Die Analyse liess den folgenden Gehalt an Stickstoff constatiren:

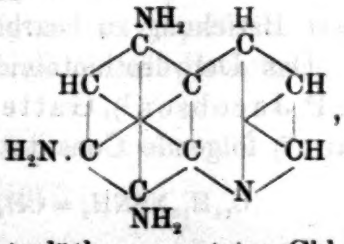
	Berechnet für $C_9H_4(NH_2)(NO_2)_2N$:	Gefunden:
N	23,93	24,23 %.

Bemerkenswerther Weise liefert dieses o-Amidoderivat mit den Mineralsäuren keine Salze, sondern scheidet sich aus der Auflösung in concentrirter Salzsäure, z. B. auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Ja, die Verbindung hat mit dem Eintritt der Amidogruppe in die o-Stellung für Hydroxyl ihre basischen Eigenschaften so weit verloren, dass sie nicht einmal mehr ein Platindoppelsalz zu bilden vermag.

Auch die Diazotirung der Amidogruppe scheint nach vorläufigen, übrigens auch noch nicht abgeschlossenen Versuchen nicht erreichbar zu sein.

Dagegen gelingt die Reduction der beiden Nitrogruppen durch Zinnchlorür und Salzsäure leicht und glatt, und man erhält in vorzüglicher Ausbeute das

o-m-ana-Triamidochinolin:



beim Eindunstenlassen seiner mit Petroläther versetzten Chloroformlösung in Form rothbrauner bis schwarzer, glänzender Krystallausscheidungen, welche bei 350° noch nicht schmelzen.

Die Analyse ergab folgenden Stickstoffgehalt.

	Berechnet für $C_9H_4(NH_2)_3N$:	Gefunden:
N	32,18	32,40 %.

Das salzsaure Salz: $C_9H_4(NH_2)_3N \cdot 3HCl$, wird beim Eindampfen der entzinnten und vom Schwefelwasserstoff befreiten, salzsauren Reductionsflüssigkeiten als in Wasser leicht lösliche,

nahezu schwarz gefärbte, glänzende Krystallausscheidung erhalten.

Es seien für diese Verbindung hier nur noch die folgenden analytischen Bestimmungen angeführt.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_4 . 3HCl$:	Gefunden:
N	19,75	19,96 %
Cl	37,56	37,21 „.

Die weiteren, ebenso interessanten wie wichtigen Fragen nach basischeren Salzen dieser event. vierwerthigen Base, nach der Zusammensetzung ihres Chloroplatinats, nach den Additionsprodukten mit Halogenalkylen, nach ihrer Diazotirbarkeit u. s. w. bilden schon seit einiger Zeit den Gegenstand unseres Studiums und sollen in einer folgenden Abhandlung näher discutirt werden.

Freiburg i. B., im Juni 1896.

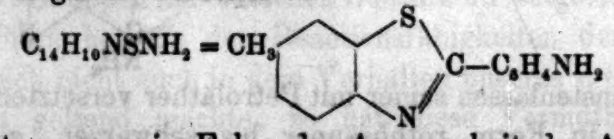
Zur Kenntniss des Dehydrothiotoluidins und der Primulinbase;

von

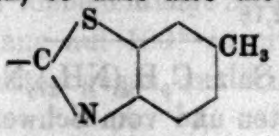
W. Vaubel.

Durch meine Untersuchungen über das Verhalten von Benzolderivaten gegen nascirendes Brom bin ich auch dazu geführt worden, das Dehydrothiotoluidin und das Primulin in dieser Beziehung zu bearbeiten.

Das Dehydrothiotoluidin, dem nach den Untersuchungen von P. Jacobson[1]), Gattermann[2]), Pfitzinger und Gattermann[3]) folgende Constitution



zukommt, vermag in Folge der Anwesenheit der Amidogruppe und zweier unbesetzten o-Stellungen zwei Atome Brom aufzunehmen. Thatsächlich entsprach auch das Dehydrothiotoluidin diesen Voraussetzungen, so dass also die Gruppe

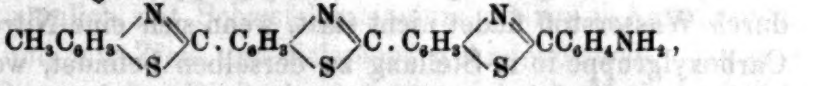


[1]) Ber. 22, 330. [2]) Das. S. 424. [3]) Das. S. 1067 u. 1372.

keine hindernde Wirkung auf die Bromaufnahme auszuüben scheint.

Zum Zwecke der Bromirung wurde 1 Grm. der bei 192° schmelzenden Base in Eisessig und Salzsäure gelöst und so viel einer aus bromsaurem Kali und Bromkali bestehenden wässrigen Lösung zugefügt, bis sich bleibende Endreaction zeigte. Die Bromaufnahme erfolgte langsam; das Bromid schied sich als orangefarbener Niederschlag aus. Anscheinend lag in dieser Substanz ein salzsaures, bezw. essigsaures Salz vor, denn auf Zusatz von Sodalösung zu der Verbindung änderte sich die Farbe in Gelbbraun. Da aus 1 Grm. Dehydrothiotoluidin 1,7 Grm. der Bromverbindung erhalten wurden, war thatsächlich ein Dibromid entstanden, dessen Schmelzp. bei 184° (uncorr.) lag.

Da nach Gattermann[1]) der Primulinbase folgende Zusammensetzung zukommen soll:



so war anzunehmen, dass ebenfalls Brom aufgenommen würde, und man dadurch vielleicht einen sicheren Anhaltspunkt über die Constitution dieses Körpers gewinnen möchte. Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt, indem das Primulin gar nicht oder nur äusserst langsam mit dem nascirenden Brom reagirte, so dass kein brauchbares Resultat erhalten werden konnte. Anscheinend wirkt hier die lange Kette der in p-Stellung zum NH_2 sich befindenden Gruppe hindernd auf die Bromirung ein.

Der Benzolkern;

von

W. Vaubel.

VII.

1. Ueber die Abspaltung von CO_2 bei der Reduction verschiedener Nitro- und Dinitrobenzolcarbonsäuren.

Während die drei Nitrobenzoësäuren bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die entsprechenden Amidobenzoësäuren

[1]) A. a. O.

geben, zeigen die Dinitrobenzoësäuren zum Theil ein abweichendes Verhalten.

COOH	NO_2	NO_2		
1	3	5	giebt	m-Diaminobenzoësäure,
1	2	5	„	p-Diaminobenzoësäure,
1	3	6	„	Diaminobenzoësäure,
1	2	4	„	CO_2 und Diamin,
1	2	6	„	CO_2 und Diamin.

Auch bei verschiedenen Nitro- und Dinitrophtalsäuren ist ein ähnliches Verhalten beobachtet worden.

COOH	COOH	NO_2	NO_2		
1	2	3	—	giebt	Aminobenzoësäure,
1	2	4	—	„	„
1	2	3	5	„	m-Diaminobenzoësäure,
1	2	3	6	„	p-Diaminobenzoësäure,
1	3	5	—	„	Aminoisophtalsäure.

Hieraus lassen sich nun folgende Regeln ableiten:

a) Eine Abspaltung der Carboxylgruppe, bezw. ein Ersatz durch Wasserstoff findet nicht statt, wenn sich eine Nitro- oder Carboxylgruppe in m-Stellung zu derselben befindet, wobei jedoch der schützende m-Substituent zur anziehenden Nitro-, bezw. Aminogruppe in p-Stellung stehen muss.

b) Ist dies nicht der Fall, so findet eine Abspaltung nur dann statt, wenn sich zwei negative Gruppen (COOH und NO_2) in den o-Stellungen oder in o und p zur Carboxylgruppe befinden.

Der erste Punkt findet durch meine Benzolconfiguration eine ungezwungene Erklärung. Durch das Vorhandensein von Carboxyl- und Nitro- oder von zwei Carboxylgruppen in m-Stellung wird eben der Haftpunkt des Kohlenstoffs des zu ersetzenden Carboxyls der Einwirkung des Wasserstoffs entzogen. Ein ausreichender Grund für die durch das Verhalten der Dinitrophtalsäure 1, 2, 3, 6 bedingte Forderung, dass der zweite schützende Substituent zur anziehenden NO_2-, bezw. NH_2-Gruppe in p-Stellung sich befinden muss, kann nur in der Configuration der Carboxyl-, bezw. Nitrogruppe liegen, und muss die Erklärung desselben auf später verschoben werden.

In betreff der zweiten Regel muss ich mich auf das über V. Meyer's Estergesetz Gesagte beziehen. Hier wie dort wird die Carboxylgruppe durch entsprechende Substituenten in o-Stellung angezogen in der Weise, wie die Figur an der

betreffenden Stelle[1]) zeigt. Durch eine derartige Lagerung ist aber die zu ersetzende Carboxylgruppe in ihrer Bewegung beschränkt, und somit die Haftstelle viel leichter dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt. Ist nur eine o-Stellung besetzt, so kann die Carboxylgruppe sich der Wirkung dieses einen Substituenten leichter entziehen, während dies schon schwieriger gelingt bei Besetzung von beiden o-Stellungen oder einer o- und der p-Stellung. Die Dinitrosäuren mit o- und p-besetzter Stelle zeigen gegenüber V. Meyer's Estergesetz eine Ausnahme, indem auch die p-ständige Gruppe eine zurückhaltende Wirkung auf das Carboxyl ausübt, während sie bei der Esterificirung nicht durchaus hindernd wirkt.

Eine Abspaltung von CO_2 findet nicht statt bei der Reduction der Dinitro-α-Toluylsäure, CH_2COOH, NO_2, NO_2, 1, 2, 4, weil hier die Carboxylgruppe nicht eine solche Lagerung einzunehmen vermag wie in den übrigen Fällen. Diese Säure liefert nämlich mit Schwefelammonium o-Nitro-p-Aminotoluylsäure und mit Zinn und Salzsäure p-Aminooxindol. Ist eine NO_2-Gruppe der Dinitrobenzoësäuren durch Methyl ersetzt, so findet ebenfalls keine Abspaltung statt, wie das Verhalten nachfolgender Säuren beweist:

COOH	CH_3	NO_2						
1	2	5	giebt	mit	Sn	und	HCl	Aminotoluylsäure,
1	2	3	„	„	„	„	„	„
1	2	4	„	„	„	„	„	„
1	5	2	„	„	„	„	„	„
1	3	2	„	„	„	„	„	„
1	3	4	„	„	„	„	„	„
1	3	5	„	„	„	„	„	„
1	4	3	„	„	„	„	„	„

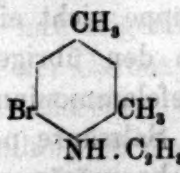
Vielleicht könnte die Nitrotoluylsäure, COOH, NO_2, CH_3 1, 2, 4, bezw. 1, 2, 6 sich anders verhalten, es ist aber hierüber nichts bekannt. Bei der oben angeführten Nitrotoluylsäure, COOH, CH_3, NO_2 1, 2, 4, bemerken wir, dass die Methylgruppe in o- und die Nitrogrnppe in p-Stellung nicht genügen, um dem Carboxyl eine solche Beständigkeit der Lagerung zu verleihen, dass der Ersatz leicht erfolgen könnte, und schliesst sich diese Erscheinung somit wieder an V. Meyer's Beobachtungen an.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 553.

Die in Betreff der Nitro-, bezw. Aminoderivate gefundenen Thatsachen lassen sich vielleicht auch auf weitere Classen von Verbindungen ausdehnen; jedoch liegen ausreichende Untersuchungen hierüber noch nicht vor.

2. Die Bromverbindungen des asymm. m-Xylidins.

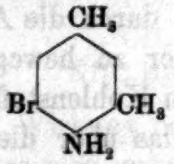
Die Acetverbindung des asymm. m-Xylidins giebt nach Genz[1]) ein Bromid vom Schmelzp. 162°. Nach den Angaben im „Beilstein" hat auch Wroblewsky dasselbe Bromid dargestellt und daraus durch Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff und des Bromatoms durch Aethyl und darauf folgende Oxydation Mesytilensäure und Uvitinsäure dargestellt. Für das Bromid der Acetverbindung würde deshalb folgende Constitution anzunehmen sein:



Zu meiner Ueberraschung erhielt ich ganz andere Resultate, als ich m-Xylidin für sich bromirte. Es entstand ein Monobromid vom Schmelzp. 45°. Die Acetverbindung desselben dagegen zeigte einen solchen von 193°. Das aus der direct bromirten Acetverbindung erhaltene Monobromid schmilzt bei 95°—96°, somit war nachgewiesen, dass bei der Bromirung des m-Xylidins ein von dem bei der Bromirung der Acetverbindung erhaltenen, verschiedenes Monobromid entsteht. Da ich aus 5 Grm. Xylidin 5,51 Grm. der Bromverbindung erhielt, während sich 5,52 Grm. dafür berechnen, war kein Zweifel möglich, dass ich thatsächlich einen Monobromkörper erhalten hatte. Es war nun zu entscheiden, welche Constitution dem einen oder anderen Bromid zukäme. Da Wroblewsky für sein Bromid die oben angeführte Formel nachgewiesen hatte, und doch anzunehmen war, dass das Brom bei der Einwirkung auf die Aminogruppe in die noch freie o-Stellung treten würde, war die Wahl schwer. Dazu kam noch, dass bei der Prüfung mit Diazolösung das aus der Acetverbindung erhaltene und entacetylirte Bromid Farbstoffe gab, wenn auch

[1]) Ber. 3. 225.

nur schwierig, das andere dagegen nicht. Die Lösung des Räthsels fand sich beim Nachlesen von Wroblewsky's Arbeit.[1]) Derselbe schreibt: „Genz hat Bromxylidin dargestellt, indem er Acetxylidin bromirt und darauf mit Kalilauge zersetzt. Ich habe das Bromxylidin dargestellt und auf eine wässrige Lösung desselben wurde salpetrige Säure einwirken lassen . . . . .“ Wroblewsky hat also das Xylidin direct bromirt, er giebt keinen Schmelzpunkt an, da er beide Derivate für identisch halten konnte. Er hatte somit dasselbe Bromid unter den Händen wie ich, und kommt demnach dem aus dem m-Xylidin direct erhaltenen Bromid die Constitution



zu, während bei dem aus Acetxylidin erhaltenen das Brom in m-Stellung zur Aminogruppe getreten ist.

Dieses Verhalten des m-Xylidins, bezw. der Acetverbindung ist wiederum eine Bestätigung für die Berechtigung, bezw. Richtigkeit meiner Anschauungen über die Configuration des Benzolkerns. Die Bromirung der Base selbst ist leicht verständlich und bedarf keiner Erklärung. Ehe ich auf das Verhalten der Acetverbindung näher eingehe, will ich das schon früher besprochene Ergebniss der Bromirung von Acet-o- und p-Toluidin noch einmal kurz

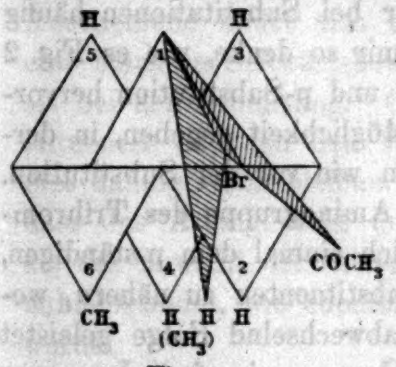


Fig. 1.

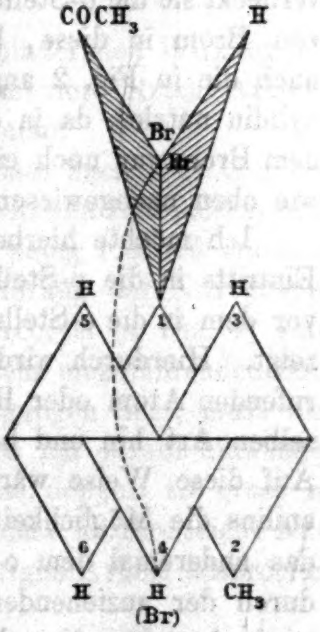


Fig. 2.

[1]) Ann. Chem. 192, 215.

berühren. Acetanilid nimmt bekanntlich ein Atom Brom in p-Stellung auf, ebenso Acet-o-Toluidin. Bei dem Acet-p-Toluidin hebt die Methylgruppe die hindernde Wirkung der Acetgruppe auf die zweite o-Stellung[1]) auf, wodurch dieselbe für Besetzung mit Brom frei wird. In Betreff des Acet-o-Toluidins gab ich früher an, dass die Erklärung keine Schwierigkeiten bieten würde, wobei ich daran dachte, dass dem Bromatom durch eine seitliche Ablenkung der Acetaminogruppe, wie sie Fig. 1 zeigt, die Möglichkeit gegeben wäre, in p-Stellung zu gelangen. Ich muss gestehen, dass ich geneigt bin, jetzt eine andere Lagerung, wie Fig. 2 zeigt, anzunehmen.

Das Bromatom wird durch die Aminogruppe in der Richtung nach dem Beschauer zu bewegt und gelangt auf diese Weise zu dem p-ständigen Kohlenstoffatom. In entsprechender Weise wäre dann auch das über die Bromirung der Dialkylaniline Gesagte[2]) zu ändern.

Für das Acet-m-xylidin ist wie für das Acet-o-toluidin eine derartige Bewegung, wie sie Fig. 1 zeigt, als nicht sehr wahrscheinlich anzunehmen. Denn da die Acetylgruppe durch das Wasserstoffatom der Aminogruppe eine Anziehung erleidet, verdeckt sie die o-Stellung und verhindert damit das Einführen von Brom in diese, bezw. die noch freie o-Stellung. Aber auch die in Fig. 2 angedeutete Bewegung ist für das Acet-m-xylidin nutzlos, da ja diese Stellung besetzt ist. Somit bleibt dem Brom nur noch eine der m-Stellungen, in welche es sich, wie oben nachgewiesen wurde, auch thatsächlich begiebt.

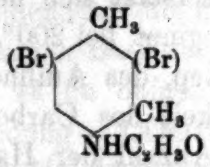
Ich möchte hierbei bemerken, dass ich den Vorgang des Eintritts in die p-Stellung, welcher bei Substitutionen häufig vor dem in die o-Stellung erfolgt, mir so denke, wie es Fig. 2 zeigt. Hierdurch wird dem die o- und p-Substitution hervorrufenden Atom oder Radical die Möglichkeit gegeben, in derselben Art hin und herzuschwingen wie vor der Substitution. Auf diese Weise wäre z. B. der Aminogruppe des Tribromanilins die Möglichkeit gegeben, sich einmal dem p-ständigen, das anderemal dem o-ständigen Substituenten zu nähern, wodurch der anziehenden Wirkung abwechselnd Folge geleistet wird, ohne dass diese betreffenden Gruppen eine feste Lagerung

---

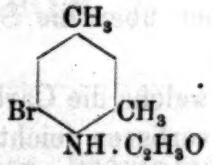
[1]) Dies. Journ. [2] 48, 322. [2]) Das. S. 320.

einzunehmen brauchten. Ein Unterschied in der Bewegung der Aminogruppe vor und nach der Substitution könnte dann nur in Bezug auf die Lebhaftigkeit der Schwingungen stattfinden. Bei anderen Substituenten sind jedoch andere Verhältnisse maassgebend, und muss wohl für manche derselben, wie z. B. die Carboxylgruppe, unter Umständen eine bestimmte Lagerung angenommen werden.

Bezüglich des m-Xylidins möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass die Verseifung des Monobromacetylxylids



in Folge der hindernden Wirkung des m-ständigen Bromatoms nur äusserst schwierig vor sich geht, um so leichter dagegen bei der Verbindung



Auf ähnliche Erscheinungen der hindernden Wirkung des m-Substituenten habe ich bereits in meiner letzten Arbeit[1]) über den Benzolkern aufmerksam gemacht.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dass nach Nölting und Grevingk[2]) aus dem Acetxylid durch Nitriren Nitroacetxylidin, $CH_3.CH_3.NH_2.NO_2$ 1.3.4.5, neben wenig 1.3.4.6 entsteht. Anscheinend findet also bei der Einführung der Nitrogruppe eine stärkere Seitwärtsbewegung des Acetyls (s. Fig. 1) statt als bei der Bromirung. Ob dies an dem einzuführenden Substituenten oder an den Versuchsbedingungen liegt, muss vorerst dahingestellt bleiben. Nur möchte ich darauf hinweisen, dass das Atomgewicht des Broms fast doppelt so gross ist als das Gewicht der Nitrogruppe, und dass letztere leicht Ausnahmen bildet, wie ebenfalls in der vorigen Arbeit besprochen wurde.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 244.
[2]) Ber. 18, 2677.

3. Ueber die Zersetzlichkeit der Phenolcarbonsäuren in Gegenwart aromatischer Basen.

Vor Kurzem hat P. Cazeneuve[1]) die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Unbeständigkeit des Carboxyls von Phenolcarbonsäuren in Gegenwart aromatischer Basen in folgenden Sätzen zusammengefasst.

a) Die Unbeständigkeit des im Benzolkerne befindlichen Carboxyls wächst mit der Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül. Benzoësäure zersetzt sich beim Erhitzen mit Anilin bei 240°, Salicylsäure beginnt bei 200°, Protocatechusäure bei 130° und bei 180° (Siedep. des Anilins) sehr schnell.

b) Die Unbeständigkeit des Carboxyls der Phenolsäuren vermehrt sich mit der Anzahl der Halogensubstituenten oder anderer Substituenten im Kern.

Ueber das unter a) und b) Mitgetheilte kann ich keine Aufklärung geben, da das Erstere zu allgemein gehalten ist, bei dem Letzteren aber über die Stellung der Substituenten nichts angegeben wird.

c) Phenolsäuren, welche die Carboxylgruppe in o-Stellung zum Hydroxyl haben, verlieren leichter CO_2 als die in p-Stellung und letztere wieder leichter als die in m-Stellung. Diese sind also sehr beständig. Festgestellt ist dies für o-, p- und m-Oxybenzoësäure. Die Vanillinsäure wird leicht zersetzt, während die Guajakolsäure sehr beständig war.

Diese Erscheinung ist leicht zu erklären; sie gehört zu den in diesem Journal [2] 52, 551 erwähnten. Die Carboxylgruppe erfährt durch das Hydroxyl eine Anziehung und damit eine Ablenkung bei den o- und p-Derivaten, wodurch aber der Haftpunkt am Kern freigelegt und leicht zugänglich wird, während dies für die m-Verbindung nicht der Fall ist.

d) Durch Esterificirung des Carboxyls, durch Verbindung desselben mit Anilin (Anilide) und durch Esterification der Phenolgruppe wird das Molekül beständig.

Die Erklärung hierfür ist leicht zu geben. Durch die Esterificirung, bezw. Verbindung mit Anilin wird die anziehende Wirkung zwischen Hydroxyl und Carboxyl aufgehoben und damit die Ablenkung.

---

[1]) Ch. Centr. 1896, 1, 494.

e) Phenolsäuren verlieren beim Erhitzen mit aromatischen Basen leichter CO_2 als beim Erhitzen mit Wasser; gegen kaustische Alkalien ist dagegen das Molekül beständig.

Bei der Einwirkung der aromatischen Basen kommt noch die Anziehung, welche dieselben auf das Carboxyl ausüben, als die Zersetzung befördernder Einfluss hinzu, wodurch die Abspaltung leichter erfolgen kann, als beim Erhitzen mit Wasser. Die Beständigkeit gegen kaustische Alkalien erklärt sich daraus, dass die Phenolgruppe sich ebenfalls mit Alkali sättigt und deshalb nicht mehr anziehend auf die gesättigte Carboxylgruppe wirkt. Mit den aromatischen Basen vereinigt sich das Hydroxyl nicht, wohl aber kann es im obigen Falle noch stärker anziehend auf die Verbindung $—COOH.H_2NC_6H_5$ wirken und deshalb einem weiteren Molekül der aromatischen Base die Einwirkung leichter machen, wobei sich vielleicht intermediär die Verbindung $O=C\begin{matrix}OH.NH_2C_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$ bildet.

Zur Einwirkung von Natriumacetessigester auf β-Bromlävulinsäureester;

von

W. O. Emery.

Dem Condensationsprodukt von Natriumacetessigester auf β-Bromlävulinsäureester hat Knorr[1]) den Namen αβ-Diacetglutarsäureester beigelegt und für letzteren folgende Constitutionsformel:

$$CH_3CO.CHCH_2COOR$$
$$\quad\quad|$$
$$CH_3CO.CHCOOR$$

angenommen. Knorr berücksichtigte zwar die Formeln:

$$CH_3CO.CH_2CH_2COOR \qquad CH_3CO.CH_2CHCOOR$$
$$\quad\quad|\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|$$
$$CH_3CO.CHCOOR\,, \qquad\qquad CH_3CO.CHCOOR\,,$$

zog jedoch die erstgegebene letzteren vor, hauptsächlich weil der erhaltene Körper die sogenannte Fichtenspanreaction lie-

[1]) Ber. 19, 46.

ferte, eine Reaction, welche allgemein für Doppelketone der Stellung 1,4 von der Formel:

$$R_1COCHR_2CHR_3COR_4$$

gültig sein sollte. Der von Knorr bereitete Ester, welcher eine Flüssigkeit darstellte, war keineswegs rein, konnte aber durch Behandlung mit Ammoniak in ein Pyrrolderivat übergeführt werden. Damals wusste man nicht mit Sicherheit, welche Stellung das Bromatom im Lävulinsäureester einnimmt, obschon Knorr auf Grund seiner Erfahrungen sich für die β-Stellung entschied. Erst durch die Arbeit von L. Wolff[1]) wurde die Constitution des gebromten Esters unzweideutig festgestellt.

Das Studium der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-Bromlävulinsäureester[2]) hat gelehrt, dass, statt eines zu erwartenden β-Derivats des Lävulinsäureesters, ein α-Derivat entsteht, dass also das Natrium des Malonsäureesters so auf den β-Bromlävulinsäureester einwirkt, als sässe das Brom am α-Kohlenstoffatom. Dieser auf den ersten Blick merkwürdige Reactionsverlauf wurde in der Weise gedeutet, dass in erster Linie der als Alkali reagirende Natriummalonsäureester eine Abspaltung von Bromwasserstoff bewirkt, mit gleichzeitiger Entstehung von Malonsäureester und Acetacrylsäureester; ferner, dass letzterer sich mit noch vorhandenem Natriummalonsäureester vereinigt, indem sich das Natrium an den β-Kohlenstoff, der Malonsäureesterrest an den α-Kohlenstoff des Acetacrylsäureesters lagert. Das Experiment hat die Richtigkeit dieser Erklärungsweise dargethan.

Nun lag der Gedanke nahe, das Verhalten des Natriumacetessigesters zum β-Bromlävulinsäureester in ähnlicher Richtung zu verfolgen, und habe ich es daher für zweckmässig erachtet, erst die Versuche von Knorr zu wiederholen, sodann die Einwirkung von Natriumacetessigester auf Acetacrylsäureester zu studiren. Wenn auch die Versuche noch keineswegs abgeschlossen sind, so möchte ich doch über einige derselben kurz berichten.

Natriumacetessigester in absolut alkoholischer Lösung wurde mit der berechneten Menge β-Bromlävulinsäureester

[1]) Ann. Chem. 229, 249.

[2]) Dies. Journ. [2] 53, 308.

versetzt und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Bromnatriumabscheidung aufhörte. Die neu gebildeten Ester (es scheinen zwei vorzuliegen) wurden in üblicher Weise abgeschieden und gereinigt. Das erhaltene Estergemisch wurde in Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung der langsamen Verdunstung überlassen. Man erhielt eine mit einem röthlich gefärbten Oel durchtränkte, aus Nadeln bestehende Masse. Die Nadeln wurden durch Absaugen vom anhängenden Oel getrennt und zum Zwecke der Reinigung zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Es resultirten äusserst zarte, weisse Nädelchen vom Schmelzp. 92°. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{13}H_{20}O_6$ stimmende Werthe.

1. 0,1519 Grm. Substanz gaben 0,3191 Grm. CO_2 u. 0,1003 Grm. H_2O.
2. 0,1512 Grm. Substanz gaben 0,3166 Grm. CO_2 u. 0,0994 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_6$:	Gefunden: 1.	2.
C	57,35	57,29	57,11 %
H	7,35	7,34	7,30 „
O	35,29 %	—	— .

Berücksichtigt man die Constitution des β-Bromlävulinsäureesters, so muss die neue Verbindung nach einer der beiden Formeln:

1. $CH_3CO.CHCH_2COOR$ / $CH_3CO.CHCOOR$,

2. $CH_3CO.CH_2CHCOOR$ / $CH_3CO.CHCOOR$,

zusammengesetzt sein. Nach Formel 1 wäre der Ester in normaler Weise entstanden, nach Formel 2 dagegen müsste man einen der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-Bromlävulinsäureester analogen Reactionsverlauf annehmen, indem zuerst Acetacrylsäureester gebildet wird, mit welchem sich dann Natriumacetessigester verbindet. Wie dem auch sei, eine endgültige Entscheidung in Bezug auf die Constitution eben besprochenen Esters wird sich hoffentlich durch das Studium der Umwandlungsprodukte desselben herbeiführen lassen.

Der neue Ester löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie auch in heissem Wasser; in kaltem Wasser dagegen ist derselbe so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen mit mässig concentrirter Salzsäure wird der Ester verseift unter gleichzeitigem Verlust von Kohlensäure. Es entsteht eine einbasische Säure vom Schmelzp. 93° und empirischer Zusammen-

setzung: $C_8H_{10}O_3$. Nach Art der Entstehung ist letztere eine Anhydroverbindung einer Diketocarbonsäure, welche gemäss einer der beiden Formeln:

$$\begin{array}{l} \overset{1.}{CH_3CO\,.\,CH\,.\,CH_2COOH} \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3CO\,.\,CH_2 \end{array}, \qquad \begin{array}{l} \overset{2.}{CH_3CO\,.\,CH_2CH\,.\,COOH} \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3CO\,.\,CH_2 \end{array},$$

constituirt sein dürfte. Die Analyse des krystallisirten Silbersalzes bestätigt die für die Säure gefundene Zusammensetzung: $C_8H_9O_3Ag$.

Von kaltem alkoholischen Ammoniak wird der neue Ester sofort gelöst, aber augenscheinlich nicht verändert. Erhitzt man dagegen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so erhält man einen in Blättchen krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung eines Esteramids: $C_{11}H_{17}NO_5$.

Das den soeben beschriebenen festen Ester begleitende Oel konnte bis jetzt weder unter gewöhnlichem noch unter stark vermindertem Druck destillirt werden. Dasselbe lässt sich jedoch durch Erhitzen mit Salzsäure in eine Säure überführen, welche dieselbe empirische Zusammensetzung und nahezu denselben Schmelzpunkt wie die vorhin erwähnte einbasische Säure besitzt.

Die Einwirkung von Natriumacetessigester auf β-Bromlävulinsäureester ist auch in absolut ätherischer Lösung ausgeführt worden; ferner liess man Natriumacetessigester und Acetacrylsäureester bei Gegenwart von trocknem Aether in Reaction treten. In jedem Fall erhielt man wie beim ersten Versuch einen festen und einen flüssigen Ester, identisch mit den bereits oben Erwähnten. Die Frage, ob beide Verbindungen verschieden constituirt oder blos raumisomer sind, wird sich wohl durch weitere Versuche entscheiden.

Crawfordsville, Ind., U.S.A., Wabash College, im Mai 1896.

Bd. 53. **Berichtigungen.**

S. 170 Z. 18 v. o. lies statt im in.

S. 176 Z. 1 v. o. lies statt $\overset{V}{RN}\vdots\overset{III}{N}\underset{\underset{Cl}{|}}{} \quad \overset{V}{RN}\vdots\overset{III}{N}\underset{\underset{Cl}{|}}{}$.

S. 192 die ersten 3 Zeilen gehören an den Anfang von S. 191.
S. 197 Z. 4 v. u. lies statt Carl Christian.
S. 376 Z. 13 v. u. lies in der Formel statt $COOC_2H_5$ COOH.
S. 381 Z. 16 v. o. lies statt 40 4.
S. 383 Z. 7 v. o. lies in der Formel statt C_6H_3J $C_6H_3NO_2$.
S. 383 Note lies statt 116 166.
S. 453 Z. 11 v. o. lies statt O = C C = C.